



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 35540

(13) C1

(51) 7 A01N25/32

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

(54) ПЕСТИЦИДНИЙ ЗАСІБ

(20) 93003427, 28.10.1993

(21) 4614021, SU

(22) 12.05.1989

(24) 16.04.2001

(31) 8811477.2

(32) 14.05.1988

(33) GB

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Альфонс Моог (DE), Вольфганг Капп (DE)

(73) ДЕГЕШ ГМБХ (DE)

(56) DE1 1143053 A, 1965

Природные цеолиты. - М.: Химия, 1985.

Ф.Коттон, Дж.Уилконсон. Основы неорганической химии. - М., 1979.

Д.Брек. Цеолитовые молекулярные сита. - М., 1976.

(57) 1. Пестицидное средство, содержащее фосфид металла как таковой или в виде препарата, и гигроскопическое вещество, и заключенное в газо- и влагонепроницаемую упаковку, **отличающееся** тем, что в качестве гигроскопического вещества оно содержит цеолит с диаметром пор 4-10 Å, имеющий водосодержание, равное 0,1-1,5% или смесь цеолитов указанной характеристики, при этом фосфид металла и цеолит взяты в весовом соотношении 1:0,01 - 1:1.

2. Пестицидное средство по п. 1, **отличающееся** тем, что оно содержит цеолит с величиной частиц 0,001-5 мм.

Изобретение относится к пестицидным средствам, в частности, к пестицидному средству, содержащему фосфид металла.

Известно пестицидное средство, содержащее фосфид металла, в частности, фосфид алюминия или магния как таковой или в виде препарата, металлическое мыло, например, стеарат магния, и гигроскопическое вещество, например, оксид кальция, и заключенное в газо- и влагонепроницаемую упаковку (патент ФРГ № 1 143 053, кл. A01N, 25.11.65).

Недостаток известного пестицидного средства заключается в том, что оно не предотвращает образование фосфина в концентрациях, приводящих к его воспламенению. Образование фосфина происходит во время длительного хранения в экстремальных условиях, т.е. при высоких температурах и/или при высокой влажности, или при наличии влаги, попадающей в средство в процессе производства, переработки и упаковки. Кроме того, выделение фосфина не всегда замедляется в желаемой степени с тем, чтобы исключить какой бы то ни было риск для лиц при обращении со средством после раскрытия упаковки.

В основу изобретения поставлена задача обеспечение безопасности обращения с содержащим фосфид металла пестицидным средством, независимо от срока и условий его хранения, путем использования предлагаемого пестицидного средства, содержащего фосфид металла, как таковой или в виде препарата и гигроскопическое

вещество, заключенных в газо- и влагонепроницаемую упаковку, путем использования в качестве гигроскопического вещества, предотвращающего самовоспламенение фосфина, цеолита с диаметром пор 4-10 Å, имеющего водосодержание, равное 0,1-1,5%, или смеси цеолитов указанной характеристики, и при этом фосфид металла и цеолит взяты в весовом соотношении от 1:0,01 до 1:1.

Желательно использовать цеолит с величиной частиц 0,001-5 мм.

Оба компонента присутствуют в упаковке либо раздельно, либо в виде смеси. В этих случаях их соотношение колеблется от 1:0,01 до 1:0,3. Фосфид металла может быть также покрыт цеолитом. В таком случае соотношение составляет 1:0,2+1:1.

Предпочтительно цеолиты имеют диаметр пор, равный 5-7 Å. Цеолиты можно применять в виде порошка размером частиц 2-25 мк или в виде гранул размером частиц 0,001-5 мм, предпочтительно, 0,1-2 мм.

До заключения в газо- и влагонепроницаемую упаковку, например, металлическую емкость, пестицидное средство может включаться в известную газо- и паропроницаемую упаковку.

Изобретение и его положительный эффект иллюстрируются следующими примерами.

Пример 1.

9 частей порошкового цеолита X в натриевой форме с размером частиц примерно 10 мк, имеющего диаметр пор 10 Å и водосодержание 0,24%, гомогенно смешивают с 10 частями технического

(19) UA (11) 35540 (13) C1

фосфида магния размером частиц 0,1-0,6 мм. 205 мг получаемого таким образом средства подают в газопроницаемые мешки из нетканого полиэтиленового материала, снабженные внутренним пористым покрытием сополимера этилена и винилацетата. Мешки размером 1,4×4,2 см подвергают воздействию воздуха с относительной влажностью 50% при температуре 21°C в сушилке емкостью 11 л с тем, чтобы определить выделение газа. В качестве сравнения берут мешки идентичных конструкции и размера, в которые подают 205 мг пестицидного средства, согласно прототипу, состоящего из 109 мг технического фосфида магния с размером частиц 0,1-0,6 мм, 56 мг стеарата магния и 40 мг оксида кальция. Результаты испытаний сведены в таблице 1.

Таблица 1

Время (мин)	Мешки, согласно изобретению (ч/млн РН ₃)	Мешки согласно прототипу (ч/млн РН ₃)
0	0	0
2	0	6
5	0	21
10	0	36
20	1	92
80	9	160
60	50	440
120	95	910

Пример 2.

Изготавливают цилиндрические таблетки весом 2,4 г, имеющие диаметр 1,9 см и высоту 0,65 см. Сердцевина таблеток состоит из 1,55 г технического фосфида алюминия в виде порошка размером частиц 0,3-0,6 мм, пропитанного 3% твердого парафина. Для выполнения нижней стороны и стенок таблеток используют 0,5 г порошкового цеолита типа 4 Å в натриевой форме, а для выполнения верхней стороны используют 0,35 г цеолита 13X в натриевой форме, имеющего диаметр пор 9 Å и размер частиц 0,04-0,25 мм. Оба цеолита имеют водосодержание 0,1%. Для сравнения изготавливают таблетки идентичных веса и размера, используя 1,55 г технического порошкового фосфида алюминия (размером 0,3-0,6 мм), пропитанного 3% твердого парафина, в качестве сердцевины, 0,5 г порошкового стеарата алюминия для выполнения нижней стороны и стенок и 0,35 г оксида кальция для выполнения верхней стороны таблеток.

Таблетки подвергают испытанию в камере объемом 0,03 м³ при температуре 21°C и относительной влажности 40%. Результаты испытания сведены в таблице 2.

Таблица 2

Время (мин)	Таблетки, согласно изобретению (ч/млн РН ₃)	Таблетки, согласно прототипу (ч/млн РН ₃)
0	0	0
5	0	5
10	0	14
15	0	23
30	0	34
60	0,3	80
90	1,0	145

Опыты повторяют в той же камере (объемом 0,035 м³) при температуре 20°C и относительной влажности 95%.

Результаты испытаний сведены в таблице 3.

Таблица 3

Время (мин)	Таблетки, согласно изобретению (ч/млн РН ₃)	Таблетки, согласно прототипу (ч/млн РН ₃)
0	0	0
5	0	10
10	0	23
15	0,1	34
30	3	70
60	41	150
90	150	270

Таблетки, согласно изобретению и прототипу, хранят в газонепроницаемых алюминиевых емкостях. Даже через 8 месяца хранения в газовом пространстве над таблетками, согласно изобретению, свободного фосфинового газа не обнаруживают. В случае же таблеток, согласно прототипу, газовое пространство содержит 9700 ч/млн РН₃.

Пример 3.

650 г технического фосфида магния размером частиц 0,05-0,5 мм гомогенно смешивают с помощью электромешалки с 300 г полиэтиленового порошка с размером частиц 0,12-0,8 мм и с 50 г цеолита 13X в натриевой форме с размером частиц 0,2-1,5 мм, имеющего диаметр пор 9 Å и водосодержание 0,8%. По 100 г получаемой смеси подают на лист фильтровальной бумаги размером 20×30 см, имеющий влагосодержание 1,0 % и вес 105 г/м². Затем его покрывают листом той же фильтровальной бумаги, после чего обрабатывают обогреваемым роликом при давлении 40 Н/см² и оба листа соединяют при помощи клея-расплава. Получаемую таким образом пластину для обкуривания, имеющую толщину 2,5 мм, путем термосварки заключают в плотно прилегающую оболочку, выполненную из полиэтилена с алюминиевой фольгой.

Образцы хранят при температурах 15-20°C и 60°C, соответственно, и полученные при этом результаты сравнивают с полученными при хранении в идентичных условиях образцами, представляющими собой прототип. Сравнительные образцы содержат 30 г стеарата магния и 20 г оксида кальция вместо 50 г цеолита.

По истечении 21 дня хранения при температуре 15-200°C содержание фосфина в газовом пространстве оболочек, согласно изобретению, составляет не более 32 частей на миллион, тогда как образцы, согласно прототипу, содержат в среднем 130000 частей на миллион фосфина. При хранении в течение 21 дня при 6000 получают следующие результаты. Концентрация фосфина в газовой фазе оболочек, согласно изобретению, составляет 2,9 ч/млн, тогда как образцы, согласно прототипу, содержат примерно 195000 ч/млн.

Более низкая концентрация фосфина в образцах, согласно изобретению, после хранения при 60°C обусловлена необратимой абсорбцией цеолитом фосфина, которая более выражена при относительно высокой температуре. Получаемая при этом потеря фосфина составляет лишь 0,1-0,2%, что является допустимым в связи с тем, что такая потеря отрицательно не сказывается на степени борьбы с вредителями. Неожиданным является и то явление, что сродство цеолитов к влаге является таким, что они предпочтительно связывают влагу, попадающую в средство в процессе его получения, и, таким образом, предотвращают ее реакцию с фосфидом металла.

Пример 4.

40 частей технического порошкового фосфида алюминия, снабженного покрытием парафина (3 мас. %), гомогенно смешивают с 57 частями цеолита 13X с размером частиц 0,005-0,2 мм, имеющего диаметр пор 9 Å и водосодержание 1,5%, и смесь прессуют в таблетки весом 2,6 г. При хранении в газонепроницаемых емкостях фосфин не может обнаруживаться в газовом пространстве.

Выделение фосфина из таблеток замедляется следующим образом (в камере емкостью 85 л при температуре 21°C и 50%-ной относительной влажности):

Время (мин)	PH ₃ (ч/млн)
0	0
5	0
10	0
15	0,7
30	3,5

Пример 5.

14 частей сферических гранул цеолита X в натриевой форме, имеющего диаметр гранул 1,5-5 мм, диаметр пор 9 Å и водосодержание 1%, гомогенно смешивают с 12 частями стеарата или пальмитата аммония, 1 частью оксида цинка и 70 частями технического фосфида алюминия с размером частиц 0,2-0,7 мм, снабженного покрытием 3 частей твердого парафина. По 34 г полученной смеси подают в мешки из полиэтиленового нетканого материала размером 11x10 см, которые закрывают путем термосварки. Мешки заключают в газонепроницаемые оболочки, выполненные из

полиэтилена, снабженного алюминиевой фольгой. Оболочки хранят в течение 3 месяцев при температуре 250°C, после чего концентрация фосфина в газовом пространстве внутри оболочек составляет менее 1 ч/млн.

Изготавливают сравнительные образцы, которые вместо 14 частей цеолита содержат 10 частей стеарата алюминия и 4 части оксида кальция. При их хранении в идентичных условиях концентрация фосфина в газовом пространстве составляет не менее 11800 ч/млн.

Пример 6.

Состоящую из технического фосфида алюминия пластину заключают в газонепроницаемую оболочку, выполненную из снабженного алюминиевой фольгой полиэтилена, вместе с 2 г порошкового цеолита 3 Å в калиево-натриевой форме с размером частиц 2-10 мк и диаметром пор 4 Å и 3 г цеолита 5 Å в кальево-натриевой форме в виде сферических частиц размером 1-4 мм и диаметром пор 5 Å. Водосодержание обоих цеолитов составляет 0,8%. Оболочку хранят при температуре 15-200°C в течение 66 дней, после чего концентрация фосфинового газа в оболочке составляет 450 ч/млн, что значительно ниже концентрации самовоспламенения. Анализ содержания воды и фосфина в цеолитах в виде порошка и гранул дает следующие результаты:

Цеолит	Водосодержание по истечении	
	0 дней	66 дней
3 Å, порошок	0,45%	4,8%
5 Å, гранулы	0,33%	1,4%
	Адсорбированный PH ₃	Необратимо абсорбированный PH ₃
3 Å, порошок	13 мг	4,6 мг
5 Å, гранулы	26 мг	0 мг

Пример 7.

Изготавливают дальнейшие пластины технического фосфида алюминия с использованием различного количества цеолита 13X в натриевой форме (диаметр пор 9 Å), причем цеолит и пластину отдельно заключают в газонепроницаемую оболочку примера 6. Оболочку хранят при температуре 15-20°C в течение 21 дня, после чего определяют содержания воды, адсорбированного фосфина и необратимо абсорбированного фосфина. Полученные при этом результаты сведены в таблице 4.

Таблица 4

Количество цеолита на пластину (г)	5	10	20
Сферические гранулы диаметром 1-4 мм	с CO ₂	без CO ₂	насыщенные CO ₂
Концентрация фосфина в газовой фазе (ч/млн)	35	14	5

Продолжение таблицы 4

Масса адсорбированного PH_3 (общее количество цеолита) (мг)	1,4	6,9	6,1
Масса необратимо адсорбированного PH_3 (мг)	34	32	27
Водосодержание до применения (%)	0,15	0,15	0,17
Водосодержание после хранения (%)	0,06	0,2	0,1

Видно, что водосодержание цеолита несколько менялось.

Пример 8.

Изготавливают таблетки высотой 6 мм и диаметром 19 мм, состоящие из цеолита 5 Å в кальциево-натриевой форме с размером частиц 0,02-0,250 мм и цеолита 13X в натриевой форме с таким же размером частиц в массовом соотношении 36:65. Оба цеолита имеют водосодержание 1,2%.

30 таблеток обычного размера, состоящих из технического фосфида алюминия, подают в алюминиевую трубку, после чего на столб таблеток накладывают цеолитную таблетку. Цеолитная таблетка обеспечивает то, что во время хранения газовая фаза внутри трубки остается в основном свободной от фосфина (т.е. 1-2 ч/млн).

Пример 9.

Изготавливают шарики и круглые таблетки, состоящие из цеолитов 5 Å и 13X в соотношении 1:1. Оба цеолита имеют указанную в примере 8 характеристику. Эти прессованные изделия смешивают с шариками и круглыми таблетками, состоящими из технического фосфида алюминия и технического фосфида магния, и подают в газонепроницаемые алюминиевые емкости в соотношении 1:50. Даже по истечении 3 месяцев хранения при температуре 50°C выделение фосфина не наблюдается.

Пример 10.

Повторяют пример 6 с той разницей, что в качестве активного вещества используют технический фосфид магния. При этом достигаются те же результаты, что и в примере 6.

Пример 11.

Повторяют пример 7 с той разницей, что в качестве активного вещества используют технический фосфид магния.

При этом достигаются те же результаты, что и в примере 7.

Пример 12.

Повторяют пример 1 с той разницей, что используют цеолит 4A диаметром пор 4 Å.

Результаты опыта сведены в таблице 5.

Таблица 5

Время (мин)	Мешки, согласно изобретению (ч/млн PH_3)
0	0
2	0
5	0
10	0
20	2
30	14
60	68
120	108

Пример 13.

Повторяют пример 1 с той разницей, что фосфид магния и цеолит используют в соотношении 1: 0,01.

Результаты опыта сведены в таблице 6.

Таблица 6

Время (мин)	Мешки, согласно изобретению (ч/млн PH_3)
0	0
2	0
5	2
10	11
20	58
30	120
60	310
120	670

Пример 14.

Повторяют пример 1 с той разницей, что фосфид магния и цеолит используют в соотношении 1:1.

Результаты опыта сведены в таблице 7.

Таблица 7

Время (мин)	Мешки согласно изобретению (ч/млн PH_3)
0	0
2	0
5	0
10	0
20	0
30	4
60	27
120	52

Таблица 8

Сравнительные опыты.
Опыт А (согласно изобретению).
Соотношение фосфида и цеолита 1:1, остальные параметры в рамках заявленных пределов.

Гранулированный цеолит X в натриевой форме, имеющий диаметр пор 6 Å, величину частиц 0,8-1,5 мм и водосодержание 0,4%, смешивают с техническим фосфидом алюминия с величиной части 0,1-0,6 мм, имеющимся в виде смеси с 30% целевых добавок, имеющих влагосодержание 0,1%. 34 г полученной смеси заполняют в полиэтиленовые мешки размером 10х9 см, снабженные пористым внутренним покрытием из сополимера этилена и винилацетата. При этом начальное содержание (неизбежной) несвязанной влаги в мешках составляет 34 мг H₂O. Эти мешки раздельной сваркой заключают в герметичную упаковку из алюминиевой фольги.

Через 2-месячное хранение определяют содержание фосфина в мешках и адсорбированное цеолитом количество фосфина.

Сразу же после вынимания из транспортной алюминиевой упаковки мешки размещают в герметичной камере при 21°C и относительной влажностью 50%. Через определенное время датчиками можно устанавливать быстро возрастающую концентрацию фосфина. Этот момент измеряют. Время между размещением мешков в испытательной камере и внезапным ростом фосфина рассматривается как замедление начала высвобождения фосфина, в том числе и адсорбированного.

Результаты опыта сведены в таблице 8.

Опыт Б (согласно изобретению).

Повторяют опыт А с той лишь разницей, что соотношение фосфида алюминия и цеолита составляет 1:0,01.

Результаты опыта сведены в таблице 8.

Опыт В (сравнение).

Повторяют опыт А с той лишь разницей, что:

а) применяют цеолит с водосодержанием, равным 1,65;

б) соотношение фосфида алюминия и цеолита составляет 1:1,2.

Результаты опыта сведены в таблице 8.

Опыт Г (сравнение).

Повторяют опыт А с той лишь разницей, что:

а) применяют цеолит с водосодержанием, равным 0,08% и

б) соотношение фосфида алюминия и цеолита составляет 1:0,008.

Результаты опыта сведены в таблице 8.

Опыт Д (сравнение)

Повторяют опыт А с той лишь разницей, что соотношение фосфида алюминия и цеолита составляет 1:1,2.

Результаты опыта сведены в таблице 8.

Опыт Е (сравнение).

Повторяют опыт В с той лишь разницей, что соотношение фосфида алюминия и цеолита составляет 1:1.

Результаты опыта сведены в таблице 8.

Опыт №	Абсорбированный фосфин, мг 2 месяца после закрытия упаковки	Свободный фосфин в газовой фазе, ч/млп 2 месяца после закрытия упаковки	Замедление начала высвобождения газа (выделение фосфина после вынимания мешков из упаковки), мин
А (согласно изобретению)	62	<0,1 ^{а)}	60
Б (согласно изобретению)	58	50 ^{б)}	5
Сравнения			
В	1,5	180000	0
Г	4	80000	0
Д	62	<0,1 ^{а)}	70
Е	1,2	200000	0

а) ниже предела определения;

б) ниже предела воспламенения.

Обсуждение результатов сравнительных опытов.

Опыт А (согласно изобретению).

Максимальная эффективность.

Нет свободного фосфина. Замедление выделения газа (60 минут) лежит на верхнем пределе того, что нужно на практике.

Опыт Б (согласно изобретению).

Ещё достаточная эффективность. Абсорбционная емкость (способность) цеолита почти истощена в конце опыта, но всё еще обеспечивается замедление выделения газа на 5 минут. Концентрация свободного фосфина в мешках лежит еще явно ниже допустимой. Нет опасности воспламенения.

Опыт В (сравнение).

Нет пригодной эффективности. Чрезвычайно высокое содержание фосфина. Мешки взрывоопасно воспламеняются при открытии на воздухе, нет замедления выделения газа.

Опыт Г (сравнение).

Цеолит практически неэффективен. При открытии на воздухе мешки воспламеняются. Нет замедления выделения газа.

Опыт Д (сравнение).

Повышение содержания цеолита бессмысленно. Нет дополнительного эффекта. Указанное замедление (70 минут) выделение газа нежелательно на практике (слишком долго).

Опыт Е (сравнение).

Неэффективно.

Результаты опытов, согласно изобретению, свидетельствуют о достижении следующих технологически важных эффектов, которые в совокупности ранее не достигались.

1. Предотвращение опасных концентраций фосфина в мешках и связанного с ними самовоспламенения.

2. После вынимания из транспортной упаковки начало выделения газа замедляется на срок до 1 часа. В течение этого времени обслуживающий

персонал может безопасно работать (без противогаза).

3. Выделяющийся во время хранения фосфин обратимо абсорбируется на цеолите в количестве до нескольких процентов от общего количества. Абсорбированный фосфин потом в основном десорбируется в результате воздействия влажности воздуха и тем самым потеря активного вещества является малой. Этот эффект имеет большое значение как с точки зрения экономичности, так и точки зрения экологии.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
