

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202290726** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2022.05.17

(22) Дата подачи заявки
2020.08.24

(51) Int. Cl. *A01N 25/00* (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/18 (2006.01)
A01N 41/12 (2006.01)
A01P 3/00 (2006.01)
A01P 5/00 (2006.01)
A01P 13/02 (2006.01)
A01M 13/00 (2006.01)

(54) **ФУМИГАЦИОННАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОКАПЕЛЬНОГО ВНЕСЕНИЯ**

(31) **FR1909556**

(32) **2019.08.30**

(33) **FR**

(86) **PCT/FR2020/051494**

(87) **WO 2021/038165 2021.03.04**

(71) Заявитель:

АРКЕМА ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель:

Шарль Патрик, Фуйе Тьерри (FR)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к области фумигации почв, более конкретно к фумигационной композиции, содержащей воду и от 0,10 до 0,40 об.% фумиганта, в частности, пригодной для капельного внесения, а также к ее применению. Настоящее изобретение также относится к способу пестицидной обработки посредством фумигации почв и/или субстратов с использованием такой композиции, вносимой капельным орошением.

A1

202290726

202290726

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-573059EA/072

ФУМИГАЦИОННАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ПОКАПЕЛЬНОГО ВНЕСЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к области фумигации почв и/или субстратов, более конкретно, к фумигационной композиции, пригодной для покапельного внесения, а также к ее применению. Настоящее изобретение также относится к способу пестицидной обработки посредством фумигации почв и/или субстратов с использованием такой композиции, вносимой по каплям.

Фумиганты представляют собой хорошо известные химические вещества, ингибирующие или убивающие организмы, разрушающие и/или наносящие вред растениям, такие как нематоды, грибы, насекомые, сорные растения и др. Чаще всего фумиганты имеют форму летучих жидкостей, твердых тел или газа. Фумиганты обладают свойством диффузии в подлежащей обработке почве и/или субстрате в форме газа после внесения.

Техника фумигации почв в настоящее время используется во многих случаях (сельское хозяйство, садоводство, плодоводство, овощеводство) и в отношении широкого спектра культур. Более конкретно, фумигацию применяют в отношении культур растений с высокой добавленной стоимостью, таких как, например, культуры томатов, клубники, дынь, огурцов, перца, но также и картофеля, моркови, винограда, плодовых деревьев и цветов на срезку, если говорить только об основных из них.

Чтобы обеспечить максимальную эффективность, фумиганты чаще всего наносят на почву или же вносят в почву путем впрыскивания. В настоящее время широко используется две методики внесения фумигантов, а именно:

- при помощи сошников, обеспечивающих впрыскивание в почву на глубину от нескольких сантиметров до нескольких десятков сантиметров; и
- капельно («drip» на английском языке) при помощи системы, расположенной на земле или врытой в землю. Главными преимуществами капельной фумигации являются простота осуществления, гибкость применения и минимальная токсичность, учитывая, что носителем при внесении (растворителем) фумиганта является вода.

Из известных фумигантов, диметилдисульфид (также именуемый DMDS, dimethyl disulfide) описан в заявке WO 02/074083 как фумигант широкого спектра действия со свойствами нематицида, фунгицида, гербицида, инсектицида и бактерицида. Он может быть использован индивидуально или совместно с другими фумигантами.

Однако, применяемые фумиганты, в частности DMDS, иногда плохо растворимы в воде. По этой причине капельное ведение может представлять трудности дозирования фумиганта на обрабатываемом участке. Из-за плохой растворимости фумигант не распределяется равномерно и может накапливаться в некоторых зонах, тогда как другие зоны не будут достаточно обработаны. Так, в зависимости от влажности почвы, атмосферных условий, условий дополнительного орошения, которое может проводиться, фумиганты, в частности DMDS, могут в большей или меньшей степени накапливаться в

некоторых областях почвы или субстрата, создавая для культур риск локальной передозировки или, напротив, недостаточной дозировки.

Более того, фумигант может закупоривать капельницы и выводить из строя линии капельниц, если его используют индивидуально, что создает проблемы как на уровне эффективности фумигации, так и применяемого оборудования. Действительно, некоторые фумиганты, в частности DMDS, несовместимы с большей частью полимерных материалов.

Таким образом, существует потребность в фумигационной композиции, которая бы позволяла проводить эффективную пестицидную обработку, гарантируя гомогенное распределение на почве и/или субстрате, подлежащим обработке применяемым фумигантом.

Также существует потребность в устойчивой фумигационной композиции, обеспечивающей достаточное растворение, которая была бы пригодна для покапельного внесения.

Таким образом, одной из задач настоящего изобретения является обеспечение фумигационной композиции, пригодной для капельного внесения.

Другой задачей настоящего изобретения является обеспечение устойчивой фумигационной композиции, а именно, в форме эмульсии.

Другой задачей настоящего изобретения является обеспечение эффективного способа пестицидной обработки путем капельной фумигации, позволяющего равномерно распределять фумигант на почве и/или субстрате, подлежащих обработке, улучшенным образом.

Таким образом, настоящее изобретение относится к композиции F, содержащей воду и от 0,10% до 0,40 об. % состава C относительно общего объема воды в композиции F, при этом, указанный состав C содержит:

- по меньшей мере, 80масс. %, предпочтительно, по меньшей мере, 90% вес., по меньшей мере, одного фумиганта относительно общего веса состава C;
- от 0,1% до 20% масс. %, предпочтительно, от 1% до 10 масс. %, по меньшей мере, одного поверхностно-активного вещества относительно общего веса состава C; и
- в случае необходимости, агент, маскирующий запах, например, от 0,1% до 0,5масс. % агента, маскирующего запах, относительно общего веса состава C.

Композиция F, соответствующая изобретению, предпочтительно, является эмульсией, более предпочтительно, микроэмульсией. Например, частицы эмульсии имеют размер, меньший или равный 0,1 мкм.

Указанная композиция F может содержать, в частности, от 0,10% до 0,30%, предпочтительно, от 0,15% до 0,25 об. % указанного состава C относительно общего объема воды композиции F. Указанная композиция F может содержать от 0,15% до 0,40об. % указанного состава C относительно общего объема воды композиции F.

Настоящее изобретение также относится к композиции F, содержащей воду и состав C, при этом, указанный состав C содержит:

- по меньшей мере, 80масс. %, предпочтительно, по меньшей мере, 90масс. %, по меньшей мере, одного фумиганта относительно общего веса состава С;

- от 0,1% до 20 масс. %, предпочтительно, от 1% до 10масс. %, по меньшей мере, одного поверхностно-активного вещества относительно общего веса состава С; и

- в случае необходимости, агент, маскирующий запах;

при этом, композиция F отличается тем, что объемное отношение (состав С)/(вода) составляет от 0,10/100 до 0,40/100 (то есть, от 0,0010 до 0,004), предпочтительно, от 0,10/100 до 0,30/100 (то есть, от 0,0010 до 0,003), более предпочтительно, от 0,15/100 до 0,25/100 (то есть, от 0,0015 до 0,0025).

Для приготовления такой композиции можно использовать, в частности, способный эмульгироваться концентрат фумиганта. Согласно одному из особенно предпочтительных вариантов осуществления изобретения, способный эмульгироваться концентрат фумиганта соответствует составу С, определенному выше. Особенно предпочтительно, он может соответствовать составам диметилдисульфида, выведенным на рынок компанией Arkema под торговыми марками Paladin® ЕС, Accolade® ЕС и Atomal® 13. Согласно одному из вариантов осуществления изобретения, указанный состав С не содержит воду.

Состав С, в частности, может содержать, по меньшей мере, один фумигант, предпочтительно DMDS, в количестве, по меньшей мере, строго большем 90масс. %, предпочтительно, составляющем от строго больше 90% до 95масс. % относительно общего веса состава С.

Предпочтительно, состав С содержит:

- по меньшей мере, 90масс. %, например, от 90% до 95масс. % диметилдисульфида относительно общего веса состава С;

- от 1% до 10масс. %, по меньшей мере, одного поверхностно-активного вещества относительно общего веса состава С; и

- в случае необходимости, от 0,1% до 0,5масс. % агента, маскирующего запах, относительно общего веса состава С.

В частности, состав содержит или состоит из:

- по меньшей мере, 90масс. % фумиганта, например, диметилдисульфида относительно общего веса состава С;

- от 1% до 10масс. %, предпочтительно, от 1% до 6масс. %, по меньшей мере, одного (C₁₀-C₁₃)алкилбензолсульфоната относительно общего веса состава С; и

- в случае необходимости, от 0,1% до 0,5масс. % агента, маскирующего запах, относительно общего веса состава С.

Композиция F и состав С, соответствующие изобретению, могут быть приготовлены способами, хорошо известными специалистам. Например, может быть использован следующий способ:

- готовят состав С путем простого смешивания его компонентов, в случае необходимости, при перемешивании и нагревании, при этом, порядок добавления

компонентов не влияет на состав С; затем

- готовят композицию F, добавляя воду в приготовленный состав С, в случае необходимости, при перемешивании.

Композиция F также может иметь форму, готовую к использованию. Авторами настоящего изобретения обнаружено, что наилучшим компромиссом между эффективностью фумиганта и гомогенностью распределения в почве и/или субстрате, подлежащих обработке, когда предусматривается покапельное внесение, является использование определенной композиции, позволяющей получить устойчивую эмульсию.

Под пестицидной обработкой понимается, в частности, обработка, оказывающая, по меньшей мере, одно действие, выбранное из действий нематодцидного, фунгицидного, инсектицидного, гербицидного и бактерицидного, направленного против фитопатогенных организмов.

Под субстратами понимаются, в частности, гумусы, торфы, асбест и другие подложки, используемые в настоящее время для растительных культур, в частности, беспочвенных культур.

Фумиганты

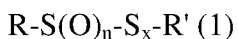
Фумиганты известны и подробно описаны в литературе. Для практического использования с целью дезинфекции почв и/или субстратов фумиганты должны удовлетворять трем условиям:

- обладать общими пестицидными свойствами (а именно, по меньшей мере, одним из свойств нематодцида, фунгицида, гербицида, инсектицида и бактерицида);
- быть способными быстро диффундировать в толще почвы и/или субстрата, подлежащих обработке, в форме газа; и
- обеспечивать концентрацию газа, достаточную для уничтожения имеющихся фитопатогенных организмов.

В качестве фумигантов можно, в частности, назвать:

1,3-дихлорпропен, фтористый сульфурил (SO_2F_2), фосфин, йодистый метил, хлорпикрин ($\text{Cl}_3\text{C}-\text{NO}_2$), метам-натрий ($\text{CH}_3-\text{NHCS}_2\text{Na}$), тетраиокарбонат натрия (Na_2CS_4), МТС (CH_3-NCS), дазомет (генератор МТС), АТС (аллилизотиоцианат), EDN (этандинитрил) и соединения формулы (1), приведенной ниже, такие как DMDS.

В заявке WO 2002/074083 описаны, в частности, фумиганты на основе соединений серы, в частности, соединения, соответствующие следующей общей формуле (1):



в которой R выбран из алкильного радикала, линейного или разветвленного, содержащего от 1 до 4 атомов углерода, и алкенильного радикала, линейного или разветвленного, содержащего от 2 до 4 атомов углерода; n равно 0, 1 или 2; x означает целое число, выбранное из 0, 1, 2, 3 или 4, предпочтительно, x означает 1, 2, 3 или 4; R' выбран из алкильного радикала, линейного или разветвленного, содержащего от 1 до 4 атомов углерода, и алкенильного радикала, линейного или разветвленного, содержащего от 2 до 4 атомов углерода, или, только когда $n=x=0$, атома водорода или щелочного

металла. В качестве не имеющих ограничительного характера примеров радикалов R и R' можно привести метильный, пропиловый, аллильный и 1-пропенильный радикалы.

Предпочтительно, $n=0$, то есть, соединения соответствуют формуле (1'):



в которой R и R', одинаковые или разные, предпочтительно, одинаковые, каждый, независимо от другого, означает алкильный или алкенильный радикал, линейный или разветвленный, предпочтительно, алкильный, содержащий от 1 до 4 атомов углерода, и x означает 1, 2, 3 или 4.

Особенно предпочтительным согласно изобретению соединением является диметилдисульфид (DMDS).

Согласно одному из вариантов осуществления настоящего изобретения, может быть использовано два или более фумиганта, в смеси или отдельно, попеременно или последовательно. Так, если применяется два или несколько фумигантов, они могут:

- присутствовать одновременно в композиции F; или
- быть применены попеременно или последовательно, при этом, один из фумигантов, по меньшей мере, имеет форму композиции F. Так, согласно изобретению, композиция F может быть использована в сочетании или в дополнение к другим фумигантам.

В частности, как указано выше, может быть использовано два или несколько фумигантов, например, имеющих дополняющие друг друга или синергические свойства, выбранных из:

1,3-дихлорпропена, фтористого сульфурила (SO_2F_2), фосфина, йодистого метила, хлорпикрина (Cl_3C-NO_2), метам-натрия (CH_3-NHCS_2Na), тетраиокарбоната натрия (Na_2CS_4), MITC (CH_3-NCS), дазомета (генератора MITC), AITC (аллилизотиоцианата), EDN (этандинитрила) и соединений формулы (1), в частности, диалкилдисульфидов, например, DMDS.

Более предпочтительно, композиция F, соответствующая изобретению, содержит DMDS и, по меньшей мере, один другой фумигант, выбранный из группы, состоящей из:

1,3-дихлорпропена, фтористого сульфурила (SO_2F_2), фосфина, йодистого метила, хлорпикрина (Cl_3C-NO_2), метам-натрия (CH_3-NHCS_2Na), тетраиокарбоната натрия (Na_2CS_4), MITC (CH_3-NCS), дазомета (генератора MITC), AITC (аллилизотиоцианата), EDN (этандинитрила).

Более предпочтительно, DMDS может сочетаться с 1,3-дихлорпропеном, хлорпикрином (Cl_3C-NO_2), метам-натрием (CH_3-NHCS_2Na), AITC (аллилизотиоцианатом) или EDN (этандинитрилом); например, DMDS может сочетаться с EDN. Предпочтительно, DMDS может сочетаться с хлорпикрином.

За рамки настоящего изобретения не выходит использование классических пестицидов (то есть, пестицидов, не являющихся фумигантами), по очереди или дополнительно с композицией F, соответствующей изобретению.

Фумиганты, соответствующие изобретению, в частности DMDS, также могут быть

использованы по очереди или дополнительно с новыми пестицидами или биоцидами, например, описанными в заявке PCT/US2019/016448.

В частности, может быть использован гипохлорат натрия, пероксид водорода (H_2O_2) или источник пероксида, такой как перуксусная кислота, пероксид натрия, оксид калия, пероксид калия, пероксид кальция, пероксид магния, пероксид мочевины, органические гидропероксиды ($RaOOH$), органические пероксиды ($RaOORa$) и супероксиды, в которых Ra является алкилом, алкенилом или алкинилом, линейным или разветвленным, содержащим от 1 до 12 атомов углерода, или ароматическим циклом, предпочтительно, из 6 атомов углерода или сочетанием ароматических циклов, или другие соединения, которые могут выделять реакционноспособный кислород.

Такая поочередная или дополнительная обработка может быть осуществлена до или после применения композиции F, соответствующей изобретению, и, предпочтительно, представляет собой последующую обработку.

В контексте настоящего изобретения, в частности, являются предпочтительными композиции F, содержащие DMDS в качестве единственного фумиганта.

Поверхностно-активные вещества

Композиции F, соответствующие изобретению, могут быть получены путем добавления, по меньшей мере, одного поверхностно-активного вещества (ПАВ) к фумиганту(ам) с последующим добавлением в полученную смесь определенного количества воды так, чтобы получить эмульсию, предпочтительно, микроэмульсию. Особенно предпочтительно, композиции F, соответствующие изобретению, представляют собой водные эмульсии (в которых растворителем является вода).

Особенно хорошо подходят для приготовления таких эмульсий или микроэмульсий ПАВ, в большинстве своем, гидрофильные, то есть, характеризующиеся HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance, гидрофильно-липофильный баланс), большим или равным 8, которые по своей природе могут быть анионными, катионными, неионогенными или амфотерными.

В качестве не имеющих ограничительного характера примеров анионных ПАВ можно привести:

- соли щелочного металла, щелочноземельного металла, аммония или триэтанолamina и алкил-, арил- или алкиларилсульфоновых кислот, жирных кислот с основным рН, сульфосукциновой кислоты или сложных алкиловых, диалкиловых, алкиларилловых или полиоксиэтилен-алкиларилловых эфиров сульфосукциновой кислоты;

- соли щелочного металла или щелочноземельного металла и сложных эфиров серной, фосфорной, фосфоновой или сульфоуксусной кислоты и жирных спиртов, насыщенных или ненасыщенных, а также их алкоксилированные производные;

- соли щелочного металла или щелочноземельного металла и алкиларилсерных, алкиларилфосфорных, алкиларилсульфоуксусных кислот, а также их алкоксилированные производные.

Пригодными для применения катионными ПАВ являются, например,

принадлежащие к семейству четвертичного алкиламмония, сульфония или жирных аминов с кислотным рН, а также их алкоксилированные производные. В качестве не имеющих ограничительного характера примеров неионогенных ПАВ можно привести алкоксилированные алкилфенолы, алкоксилированные спирты, алкоксилированные жирные кислоты, жирные сложные эфиры глицерина или жирные производные сахаров.

Пригодными амфотерными ПАВ являются, например, алкилбетаины или алкилтаурины.

Предпочтительными для приготовления соответствующих изобретению композиций F ПАВ являются соединения на основе алкилбензолсульфоната и/или алкоксилированного алкилфенола. Более конкретно, используют (C_{10} - C_{13})алкилбензолсульфонаты (также именуемые соли (C_{10} - C_{13})алкильных производных бензолсульфокислоты), например, кальциевые соли (C_{10} - C_{13})алкильных производных бензолсульфокислоты (номер по CAS 1335202-81-7), в том числе, их смеси в любой пропорции. Указанные (C_{10} - C_{13})алкилбензолсульфонаты могут быть или не быть смешаны с другими ПАВ, например, с неионогенными ПАВ, возможно, в присутствии органического растворителя, такого как 2-этилгексан-1-ол.

Используемые ПАВ могут иметь форму соединений, выпускаемых серийно, например, Atlox™ 4851 В от компании Croda, T-Mulz® TE-CP от компании Narcros Chemicals.

Агент, маскирующий запах

Некоторые фумиганты обладают сильным, неприятным, даже резким запахом. В частности, DMDS имеет сильный резкий запах, отчасти, из-за присутствия сильно пахнущих примесей и, отчасти, как чесночный и эфирный запах, присущий самой молекуле. То же имеет место и в отношении большинства органических сульфидов.

Вообще, органические сульфиды, в частности DMSO, имеют менее резкий запах. И все же, в зависимости от концентрации примесей, этот запах для конечного пользователя может быть неприятным и тягостным.

Таким образом, согласно настоящему изобретению, композиция F также может содержать агент, маскирующий запах. Может быть использован любой известный тип агентов, маскирующих запах. Под «агентом, маскирующим запах» понимается соединение или состав, содержащий множество соединений, позволяющих ослабить, подавить или замаскировать запах используемого фумиганта. Например, можно назвать хлорпикрин, как правило, используемый для ароматизации метилбромида.

В частности, можно использовать агент, маскирующий запах, описанный в заявке WO 2011/012815, включаемой в настоящий документ путем ссылки.

Указанный агент, маскирующий запах, может содержать, по меньшей мере, один моноэфир, по меньшей мере, один ди- и/или триэфир, по меньшей мере, один спирт, по меньшей мере, один кетон и, возможно, по меньшей мере, один терпен. Согласно одному из предпочтительных вариантов осуществления изобретения, агент, маскирующий запах, содержит:

a1) от 1% до 40масс. %, по меньшей мере, одного моноэфира;

a2) от 10% до 70масс. %, по меньшей мере, одного ди- и/или триэфира;

a3) от 1% до 30масс. %, по меньшей мере, одного спирта;

a4) от 0,5% до 20масс. %, по меньшей мере, одного кетона формулы R^a-CO-R^b , в которой R^a означает углеводородную цепь, включающую от 1 до 6 атомов углерода, линейную или разветвленную, возможно, включающую одну или несколько ненасыщенностей в форме двойной(ых) связи(ей), и R^b означает циклическую углеводородную цепь или же, возможно, линейную или разветвленную углеводородную цепь, но предпочтительно, замещенную циклической структурой, при этом, R^b включает от 6 до 12 атомов углерода и, возможно, включает одну или несколько ненасыщенностей в форме двойной(ых) связи(ей) и, возможно, замещен одной или несколькими гидроксильными группами; и

a5) в случае необходимости, до 20масс. %, по меньшей мере, одного терпена.

Количества в процентах a1, a2, a3, a4 и a5 выражены в весовых процентах относительно общего веса агента, маскирующего запах.

Если не указано иное, «ppm» означает «весовых частей на миллион».

Таким образом, указанный агент, маскирующий запах, может содержать от 1% до 40%, предпочтительно, от 2% до 35%, более предпочтительно, от 5% до 30масс. % относительно общего веса агента, маскирующего запах, по меньшей мере, одного моноэфира, указанного в пункте a1).

В качестве пояснительных, но не имеющих ограничительного характера примеров моноэфиров, указанных в пункте a1), можно привести эфиры кислот C_2-C_{20} , насыщенных или ненасыщенных, такие как ацетаты, пропионаты, бутираты, метилбутираты, пентаноаты, гексаноаты, гептаноаты, капроаты, олеаты, линолеаты, линоленаты этила, пропила, бутила, пентила, 2-метилбутила, изо-амила, гексила, бензила, фенилэтила, ментила, карвила и др., а также их смеси.

Более конкретно, предпочтительными являются изо-амилацетат, гексилацетат, метилбутилбутират, изо-амилбутират, бензилацетат, фенилэтилацетат и смеси этих соединений.

Агент, маскирующий запах, также может содержать, по меньшей мере, один ди- и/или триэфир a2) в количестве от 10% до 70масс. %, предпочтительно, от 15% до 65масс. %, более предпочтительно, от 20% до 60масс. % относительно общего веса агента, маскирующего запах. В качестве не имеющих ограничительного характера примеров можно привести, по меньшей мере, один ди- и/или триэфир, выбранный из орто-фталатов, таких как диэтил-орто-фталат; цитратов, таких как триэтилцитрат; и малонатов, таких как диэтилмалонат.

Агент, маскирующий запах, также может содержать от 1% до 30масс. %, предпочтительно, от 5% до 25масс. % относительно общего веса агента, маскирующего запах, по меньшей мере, одного спирта a3), преимущественно, по меньшей мере, моноспирта, включающего от 1 до 30 атомов углерода, предпочтительно, от 6 до 20

атомов углерода, более предпочтительно, от 8 до 11 атомов углерода, при этом, указанные атомы углерода образуют линейную или разветвленную цепь, имеющую, в случае необходимости, одну или несколько ненасыщенностей в форме двойной(ых) связи(ей) и включающую, в случае необходимости, циклическую структуру из 5 или 6 звеньев, насыщенную или полностью или частично ненасыщенную.

Спирты, определенные выше, предпочтительно, представляют собой моноспирты, при этом, гидроксильная группа, предпочтительно, соединена с sp^2 атомом углерода. Должно быть понятно, что гидроксильная группа также может быть соединена с каким-либо атомом углерода, входящим в циклическую структуру, определенную выше.

Спирты, используемые в агенте, маскирующем запах, такие как определенные выше, преимущественно, и в качестве не имеющих ограничительного характера примеров выбраны из ментола, нео-ментола, фенилэтилового спирта, бензилового спирта, цитронеллола, дигидромирценола, дигидротерпинеола, диметола, этиллиналаола, гераниола, линалаола, тетрагидролиналола, тетрагидромирценола, нерола и др., а также смесей из двух или нескольких из них.

Кетон или кетоны, указанные в пункте а4) выше, выбраны, в качестве не имеющих ограничительного характера примеров и предпочтительно, из дамасконов, дамасценонов, иононов, иризонов, метилиононов, фрамбинона (№ CAS5471-51-2) и др., а также их смесей. Количество кетона(ов), преимущественно, составляет от 0,5% до 20%, предпочтительно, от 1% до 10масс. % относительно общего веса агента, маскирующего запах. Агент, маскирующий запах, в случае необходимости также может содержать до 20%, предпочтительно, от 1% до 10масс. % относительно общего веса агента, маскирующего запах, по меньшей мере, одного терпена.

В качестве терпенов, указанных в пункте а5), пригодных для использования, для не имеющего ограничительного характера примера можно привести терпинены, мирцен, лимонен, терпинолен, пинены, сабинен, камфен и др., смеси из двух или нескольких из них, а также эфирные масла на основе терпенов, а именно, те, которые содержат эти компоненты.

Кроме этого, агент, маскирующий запах, применимый в контексте настоящего изобретения, может в небольшом количестве содержать другие агенты (душистые вещества), обычно используемые в области парфюмерии, в частности, одно или несколько соединений, включающих группу(ы) альдегида и/или циклического кетона, из которых в качестве не имеющего ограничительного характера примера можно привести гераниаль, нераль, цитронеллаль, ментон, изо-ментон, 1,8-цинеол, аскаридол, флавонон и их смеси.

В случае необходимости, агент, маскирующий запах, может дополнительно включать одну или несколько добавок, обычно используемых в данной области. Такие добавки, например, могут быть выбраны, без какого-либо ограничения, из растворителей, пигментов, красителей, консервантов, биоцидов и др.

Из растворителей особенно предпочтительными примерами являются спирты, простые эфиры, сложные эфиры и гликоли. В особенно выгодном случае, растворитель

выбран из этилфталата, этиленгликоля, пропиленгликоля, диэтиленгликоля, дипропиленгликоля, полиэтиленгликолей, полипропиленгликолей и их смесей, более предпочтительно, из диэтилфталата, дипропиленгликоля и их смесей.

Типичный состав агента, маскирующего запах, включает (по весу относительно общего веса агента, маскирующего запах):

- от 5% до 30 масс. %, по меньшей мере, одного моноэфира а1), выбранного из изоамилацетата, этилметил-2-бутирата, изо-амилбутирата, фенилэтилацетата, этилкапроата, бензилацетата, гексилацетата и их смесей;

- от 20% до 60 масс. %, по меньшей мере, одного ди- и/или триэфира а2), выбранного из орто-фталатов, таких как диэтил-орто-фталат; цитратов, таких как триэтилцитрат; и малонатов, таких как диэтилмалонат, и их смесей;

- от 5% до 25 масс. %, по меньшей мере, одного спирта, предпочтительно, по меньшей мере, двух спиртов, более предпочтительно, по меньшей мере, трех спиртов, таких как описанные выше в пункте а3);

- от 1% до 10 масс. %, по меньшей мере, одного кетона, предпочтительно, по меньшей мере, двух кетонов, более предпочтительно, по меньшей мере, трех кетонов, таких как описанные выше в пункте а4); и

- от 1% до 10 масс. %, по меньшей мере, одного, предпочтительно, по меньшей мере, двух, предпочтительно, смеси терпенов, приведенных выше в пункте а5).

Один из типичных, но не имеющих ограничительного характера примеров агента, маскирующего запах, приведен ниже; в нем каждый из компонентов содержит один, несколько и даже все приведенные соединения:

Компонент а1): 16,00%

включающий бензилацетат, гексилацетат, изо-амилацетат, фенилэтилацетат, этилкапроат, этилметил-2-бутират

Компонент а2): 50,00%

включающий диэтилмалонат, диэтилфталат

Компонент а3): 20,60%

включающий фенилэтиловый спирт, цитронеллол, гераниол, линалол, цис-3-гексенол

Компонент а4): 4,50%

включающий 1-(4-гидроксифенил)бутан-3-он, альфа-иризон

Компонент а5): 7,00%

включающий терпены апельсина

Другие: 1,90%

включающие цитраль, этилмальтол, этилметилфенилглицидат

Эти составы приведены для примера

Применение для капельной фумигации

Настоящее изобретение относится к применению композиции F, определенной выше, для капельной фумигации подлежащих обработке почв и/или субстратов.

Предпочтительно, указанную композицию F вносят на почвы и/или субстраты, подлежащие обработке, покапельно.

Настоящее изобретение также относится к способу пестицидной обработки путем фумигации почв и/или субстратов, в соответствии с которым композицию F, определенную выше, вносят капельно.

Так, фумигация почв и/или субстратов в соответствии с изобретением полезна для таких культур, как фрукты, овощи, цветы и декоративные растения, в частности, для томатов, клубники, дынь, огурцов, баклажанов, перца, картофеля, моркови, ананасов, кабачков, арбузов, лука, чеснока, винограда, фруктовых деревьев и цветов на срезку.

Композиция F также, в особенности, пригодна для покапельного внесения. Она позволяет растворить фумигант, в частности, DMDS. Фумигант растворяется устойчивым образом, благодаря чему можно исключить его накопление в капельницах, что могло бы вызвать их закупорку. Композиция F особенно устойчива в течении, по меньшей мере, 30 минут. Кроме этого, она позволяет достичь гомогенного распределения фумиганта на всей обрабатываемой поверхности и в течение всего времени фумигации без возникновения зон недостаточной или избыточной дозировки, которые, конечно же, были бы нежелательными. В частности, если в контексте изобретения используют DMDS, а именно, в форме композиции F при капельном применении, можно достичь максимальной эффективности для этого фумиганта.

Специалисты могут без труда адаптировать условия обработки в зависимости от обрабатываемой культуры, природы почвы и/или субстрата и климатических условий.

Капельное внесение может быть осуществлено при помощи любой классической системы капельного орошения. Такие системы или устройства капельного орошения (также именуемые системы водоструйного орошения или системы микроорошения или *drop* по-английски) широко известны и используются, как правило, для подвода воды и, в случае необходимости, оросительной жидкости, такой как жидкое удобрение, к растениям, культивируемым в почве сельскохозяйственных угодий, плантаций или других субстратах. Согласно изобретению, эти системы также называют системами капельной фертигации, когда их используют для подвода фумигационной композиции F, соответствующей изобретению.

Дополнительно к классическому устройству орошения эти системы включают, например, устройство подачи и/или резервуар для состава C, определенного выше, и, в случае необходимости, устройство дозирования указанного состава C.

Подача состава C может быть осуществлена любым известным устройством, например, из резервуара, в котором он находится. Резервуар может быть оборудован насосом и, преимущественно, погруженной трубой, как описано в международной заявке WO 2014/147034.

Капельное внесение, особенно предпочтительно, осуществляют при помощи устройства капельного орошения, включающего устройство дозирования указанного состава C. Так, композицию F, предпочтительно, готовят при помощи устройства

дозирования путем смешивания с водой там, где должна проводиться фумигация. Дозирование может быть осуществлено при помощи насоса Atex (Atmosphere Explosive, насос для взрывоопасных сред, предназначенный для горючих или легко воспламеняющихся материалов) или системы Вентури или объемного дозирующего насоса.

Дозирование, преимущественно, осуществляют при помощи объемного дозирующего насоса, предпочтительно, объемного гидравлического дозирующего насоса, предпочтительно, без использования электроэнергии, такого, как предлагаемые компанией Dosatron International® или компанией FLUIDEO®. Например, один из таких насосов описан в заявке WO 2006/016032. Таким образом, при помощи такого насоса дозировка композиции F автоматически регулируется в соответствии с расходом воды и, следовательно, может быть постоянной на протяжении всего времени фумигации.

Система капельной фумигации может, в том числе, включать линии (или трубы) системы капельного орошения, соединенные с основной линией подачи, и основная линия подачи может быть соединена с устройством дозирования, описанным выше. Согласно одному из вариантов осуществления, линии системы капельного орошения распределены на расстоянии, приблизительно, от 20 см до 1,5 м друг от друга. Каждая линия системы капельного орошения, в том числе, оборудована капельницами, которые могут быть распределены на расстоянии от 10 см до 50 см друг от друга и могут иметь расход от 0,5 до 4 л/ч. Время внесения композиции F, соответствующей изобретению, может составлять от 45 мин до 5 ч, предпочтительно, от 1 ч до 2 ч.

Количество воды может составлять от 10 до 50 л/м², предпочтительно, от 10 до 30 л/м², например, около 20 л/м² обрабатываемой поверхности. Давление воды в линиях капельниц может составлять от 0,2 до 3 бар, предпочтительно, от 1 до 1,5 бар. Понятно, что система фумигации, соответствующая изобретению, может быть размещена на поверхности почвы и/или субстрата, подлежащих обработке, или быть врытой в землю на глубину от 5 см до 2 м, предпочтительно, от 5 см до 80 см.

Перед внесением композиции F совокупность линий с капельницами и даже вся система покапельной фумигации, а также обрабатываемая почва и/или субстрат, могут быть закрыты защитной пленкой (то есть, непроницаемой для паров фумиганта(ов)). Это позволяет исключить рассеивание фумиганта(ов) в атмосферу и, таким образом, защитить рабочих и предотвратить ущерб для окружающей среды. В настоящее время во время фумигационной обработки почв и/или субстратов используют различные типы барьерных пленок, такие как пленки типа SIF («semi-impermeable film», полунепроницаемая пленка, англ.), VIF («virtually impermeable film», практически непроницаемая пленка, англ.) или TIF («totally impermeable film», совершенно непроницаемая пленка, англ.). Указанная защитная пленка может представлять собой фотокаталитическую пленку, подобную описанной в заявке WO 2013/030513, или самоклеящуюся пленку, подобную описанной в заявке WO 2016/075392. Например, могут быть использованы пленки «BARRIER-FILM NFT54-195-1/2 CL2», пленка Accolade® и пленка Paladin®, выведенные на рынок

компанией Arkema.

Настоящее изобретение также относится к набору для капельной фумигации почв и/или субстратов, включающему состав С, определенный выше, а также устройство дозирования указанного состава С и, в случае необходимости, устройство капельного орошения, определенное выше (включающее, в том числе, линии капельниц и систему подачи воды и состава С).

Указанный набор позволяет, исходя из состава С, приготовить композицию F, соответствующую изобретению, путем дозирования и, в случае необходимости, ее применение при помощи системы капельного орошения. Указанный набор также может включать защитную пленку, описанную выше.

ПРИМЕРЫ

Пример 1: Композиция F с DMDS, соответствующая изобретению и сравнительная Состав С смешали с водой.

Состав С был образован, приблизительно, из:

- 94,75 масс. % DMDS;
- 0,25 масс. % агента, маскирующего запах; и
- 5,00 масс. % ПАВ на основе кальциевых солей (C₁₀-C₁₃)алкильных производных бензолсульфокислоты.

Получили следующие результаты:

Композиция	Эмульгирование	Наблюдение через 30 мин
Композиция F, соответствующая изобретению от 0,10% до 0,25 об. % состава С	Микроэмульсия устойчивая и прозрачная	Микроэмульсия устойчивая и прозрачная
Композиция F, соответствующая изобретению от > 0,25% до 0,40 об. % состава С	Микроэмульсия устойчивая немного мутная	Микроэмульсия устойчивая немного мутная
Сравнительная композиция, строго больше 0,40 об. % состава С	Неустойчивая эмульсия, мутная до сливкообразной	Вместо эмульсии имеется 2 фазы: - прозрачная -сливкообразная

Величины в процентах даны относительно общего объема воды

Композиции F, соответствующие изобретению, обеспечивают надлежащее устойчивое эмульгирование DMDS.

При дозировке до, примерно, 0,25 об. % состава С получали прозрачную микроэмульсию, устойчивую в течении, по меньшей мере, 30 мин.

При дозировке от > 0,25% до 0,40 об. % состава С получали немного мутную эмульсию, которая оставалась устойчивой в течении, по меньшей мере, 30 мин.

При дозировке состава С более 0,40 об. % эмульгирование было ненадлежащим, и эмульсия была неустойчивой.

Пример 2: обработки путем фумигации согласно изобретению

Эффективность DMDS в композиции F, соответствующей изобретению,

индивидуально или в сочетании с другим фунгицидом, изучали на гвоздиках, культивируемых на участках тепличных культур в Турции.

I. Оборудование и способ:

Испытание проводили, используя экспериментальную схему из 6 участков, выбранных случайным образом, на которых провели 6 разных вариантов обработки с 4 тестами для каждого варианта обработки. Размер участков составлял 50 м², количество использованной воды составляло 20 л/м².

DMDS и/или метам-натрий вносили с водой при помощи системы покапельного орошения (DMDS насосом Dosatron® и, затем, метан-натрий электрическим насосом) за один месяц до высаживания гвоздик.

Все обработанные DMDS участки 4 недели были закрыты совершенно непроницаемой пленкой (TIF); участок, обработанный метам-натрием, был закрыт полиэтиленовой пленкой.

Варианты обработки были следующими:

Используемый состав С был образован, приблизительно, из:

- 94,75 масс. % DMDS;
- 0,25 масс. % агента, маскирующего запах; и
- 5,00 масс. % ПАВ на основе кальциевых солей (C₁₀-C₁₃)алкильных производных бензолсульфокислоты.

Метам-натрий использовали в форме водного раствора (510 г/л метам-натрия), впрыскиваемого в поток воды. Впрыскивание метам-натрия происходило после внесения DMDS.

Таблица 2: Используемые концентрации

Композиция	Объемная концентрация состава С	Совместное внесение метам-натрия концентрация
1	0,30%	-
2	0,10%	впрыскивание насосом
3	0,15%	впрыскивание насосом
4	0,20%	впрыскивание насосом
5	-	впрыскивание насосом
6	нет обработки	нет обработки

Концентрации выражены в об. % относительно общего объема воды.

II. Наблюдение и статистический анализ:

Оценку почвы проводили через 90 и 180 дней после высаживания гвоздик. Процент отмирания оценивали для 300 растений на участок. Данные обработали с использованием формулы Abbot и рассчитали эффективность обработки в процентном выражении. Анализ вариантности провели про помощи теста Duncan (0,05).

С опытных участков собрали образцы зараженных гвоздик. Проведя исследования в изоляции, выявили *Fusarium* spp., заразную болезнь, вызывающую гниение корней гвоздик.

III. Результаты:

Через 90 дней после высаживания следующие варианты обработки были наиболее

эффективными:

- Композиция 1: эффективность 79,4%;
- Композиция 3: эффективность 84,8%; и
- Композиция 4: эффективность 90,9%.

Через 180 дней после высаживания все варианты фумигационной обработки характеризовались существенно более высокой эффективностью в отношении *Fusarium spp.*, чем контрольный вариант без обработки, и все варианты обработки DMDS продемонстрировали отчетливо более высокую способность регулирования распространения *Fusarium spp.*, чем метам-натрий, вносимый индивидуально по 1200 л/га.

Таблица 3: Процент отмирания и эффективность обработки фумигантами, вносимыми покапельно, в отношении *Fusarium spp.*

Композиция	90 JAP*		180 JAP*	
	% отмирания	Эффективность**	% отмирания	Эффективность**
1	5,08	79,4%	6,25	86,7%
2	9	63,5%	20,25	56,8%
3	3,75	84,8%	10	78,7%
4	2,25	90,9%	6,25	86,7%
5	16,33	33,8%	35,5	24,3%
6	24,67		46,92	-

* JAP - дней после высаживания

** относительно варианта без обработки

Во время сбора урожая наилучшую продуктивность получили в случае композиций 1, 3 и 4, как показано в приводимой ниже таблице.

Таблица 4: Продуктивность при сборе урожая и изменение продуктивности относительно участков без обработки

Композиция	Продуктивность (число стеблей гвоздик/участок)	Изменение продуктивности
6	3,304	-
1	5,854	+77%
2	4,652	+41%
3	5,354	+62%
4	5,291	+60%
5	4,009	+21%

Выводы

Когда концентрация состава С составляет от 0,10% до 0,40об. % (относительно общего объема воды) при покапельном внесении:

- внесение протекает безупречно, с превосходным рассеянием композиций в почве;
- распределение композиций путем дозирования при помощи системы капельного орошения обеспечивает постоянную и гомогенную концентрацию DMDS на всем протяжении процесса фумигации; и
- композиции с DMDS устойчивы на протяжении всего процесса фумигации.

Таким образом, композиции, соответствующие изобретению, полностью подходят для капельного внесения, позволяют проводить эффективную и гомогенную пестицидную

обработку без ущерба для функционирования оборудования для проведения фумигации.

Кроме этого, были проведены испытания с композициями, в которых концентрация состава С превышала 0,40 об. %

Когда концентрация состава С строго больше 0,40 об. % (относительно общего объема воды) при капельном внесении:

Внесение было прервано из-за снижения давления в линиях капельниц, которые увеличились в объеме. Действительно, линии капельниц (из полиэтилена или полихлорвинила) набухают при контакте с DMDS, всплывающим на поверхность (который, следовательно, хуже растворяется), который несовместим с этими материалами. Линии капельниц раздуваются, расширяются, что может вызвать утечку фумиганта под полимерной пленкой.

Капельницы закупориваются. Закупорка может быть вызвана:

- химическим разложением полимерных материалов по потоку выше капельниц
- вздутием мембраны, имеющейся в «самокомпенсированных» капельницах (такая система обеспечивает стабильный расход в капельницах).

Обработка путем капельной фертигации при таких условиях затруднена и даже невозможна.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ пестицидной обработки почв и/или субстратов путем фумигации, в котором композицию F вносят капельно;

при этом, указанная композиция F содержит воду и от 0,10% до 0,40 об. % состава C относительно общего объема воды в композиции F, при этом, указанный состав C содержит:

- по меньшей мере, 80 масс.%, предпочтительно, по меньшей мере, 90 масс. %, по меньшей мере, одного фумиганта относительно общего веса состава C;

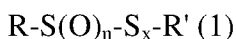
- от 0,1 % до 20 масс. %, по меньшей мере, одного поверхностно-активного вещества относительно общего веса состава C; и

- в случае необходимости, агент, маскирующий запах.

2. Способ по п. 1, в котором указанная композиция F является эмульсией.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором указанная композиция F содержит от 0,10% до 0,30 об. % указанного состава C относительно общего объема воды в композиции F.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором фумигант выбирают из соединений, соответствующий следующей общей формуле (1):



в которой R выбирают из линейного или разветвленного алкильного радикала, содержащего от 1 до 4 атомов углерода, и линейного или разветвленного алкенильного радикала, содержащего от 2 до 4 атомов углерода; n равно 0, 1 или 2; x означает целое число, выбранное из 0, 1, 2, 3 или 4, предпочтительно, x означает 1, 2, 3 или 4;

R' выбирают из линейного или разветвленного алкильного радикала, содержащего от 1 до 4 атомов углерода, и линейного или разветвленного алкенильного радикала, содержащего от 2 до 4 атомов углерода, или, только когда $n=x=0$, из атома водорода или щелочного металла.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором фумигант представляет собой диметилдисульфид.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором состав C содержит:

- по меньшей мере, 90 масс. % диметилдисульфида относительно общего веса состава C;

- от 1% до 10 масс. %, по меньшей мере, одного поверхностно-активного вещества относительно общего веса состава C; и

- необязательно, от 0,1% до 0,5 масс. % агента, маскирующего запах, относительно общего веса состава C.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором DMDS вносят в смеси или по отдельности с другим фумигантом, выбранным из группы, состоящей из: 1,3-дихлорпропена, фтористого сульфурила (SO_2F_2), фосфина, йодистого метила, хлорпикрина (Cl_3C-NO_2), метам-натрия (CH_3-NHCS_2Na), тетраиокарбоната натрия (Na_2CS_4), метилизотиоцианала (CH_3-NCS), дазомета (тетрагидро-3,5-диметил-1,3,5-

тиадиазин-2-тион)), АІТС (аллилизотиоцианат) или EDN (этандинитрил).

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором капельное внесение выполняют при помощи устройства капельного орошения, включающего устройство дозирования указанного состава С.

9. Композиция F, содержащая воду и от 0,10% до 0,40 об. % состава С относительно общего объема воды в композиции F, при этом, указанный состав С содержит:

- по меньшей мере, 80 масс. %, предпочтительно, по меньшей мере, 90 масс. %, по меньшей мере, одного фунгианта относительно общего веса состава С;

- от 0,1% до 20 масс. %, по меньшей мере, одного поверхностно-активного вещества относительно общего веса состава С; и

- необязательно, агент, маскирующий запах.

10. Применение композиции F по любому из пунктов 1-9 для фумигации почв и/или субстратов, при этом, предпочтительно, указанную композицию F вносят в почву и/или субстраты капельно.

11. Набор для капельной фумигации почв и/или субстратов, включающий состав С, определенный в любом из пунктов 1-9, а также устройство дозирования указанного состава С.

По доверенности