



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **118648** (13) **C2**  
(51) МПК (2019.01)  
**A01N 25/00**  
**A01N 25/26** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2014 05939</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Дейв Хітешкумар (US),</b> <b>Лю Лей (US),</b> <b>Батра Ашиш (US),</b> <b>Логан Мартін К. (US),</b> <b>Баучер Реймонд Е. (US),</b> <b>Аткінсон Джон М. (US),</b> <b>Патерсон Ерік (US),</b> <b>Кіні Франклін Н. (US),</b> <b>Баттімор Роберт Метью (NL),</b> <b>Олдс Мелісса Гейл (US),</b> <b>Танк Хольгер (US),</b> <b>Уілсон Стефен Л. (US),</b> <b>Гест Роджер Е. (US),</b> <b>Ауз Девід Дж. (US),</b> <b>Джиффорд Джеймс М. (US),</b> <b>МакВей-Нельсон Андреа Крістін (US)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>31.10.2012</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>25.02.2019</b>	
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>61/554,005</b>	
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>01.11.2011</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>US</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>10.09.2014, Бюл.№ 17</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.02.2019, Бюл.№ 4</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ДАУ АГРОСАЙЄНСІЗ ЕлЕлСі,</b> 9330 Zionsville Road, Indianapolis, IN 46268, United States of America (US)
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>PCT/US2012/062701, 31.10.2012</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115</b>
	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: WO 2012/071248 A1 US 2007/238615 A1 EP 0 252 896 A2 WO 96/22159 A1 EP 0 611 253 A1 US 2010/248963 A1

**(54) СТАБІЛЬНІ ПЕСТИЦИДНІ КОМПОЗИЦІЇ****(57) Реферат:**

У даному винаході пропонуються стабільні тверді або рідкі пестицидні композиції з великим дозуванням активного агента, які містять легкоплавкий активний інгредієнт, які мають хорошу фізичну і хімічну стабільність і однакову або покращену біологічну ефективність, порівняно з рідкими композиціями, коли їх використовують для боротьби зі шкідниками на полях, засіяних культурними рослинами, або на землях, які не засіюються.

**UA 118648 C2**



Перехресне посилання на споріднені заявки

У даній заявці запитується пріоритет попередньої заявки на патент США із серійним № 61/554005, поданої 1 листопада 2011 року, опис якої в повному об'ємі включений в дану заявку за допомогою посилання.

5      Галузь техніки, до якої належить винахід

У даному винаході пропонуються стабільні тверді (наприклад, здатні диспергуватися гранули або порошки) або водні гербіцидні композиції з великим дозуванням активного агента, які містять легкоплавкі активні інгредієнти, а також способи їх приготування й застосування. Подібні композиції мають гарну фізичну й хімічну стабільність і однакову або кращу біологічну ефективність при боротьбі із сільськогосподарськими шкідниками, проти яких вони спрямовані, порівняно з комерційними сполуками.

Рівень техніки

Існують дві основні категорії композицій: тверді склади й рідкі склади. Агрохімічні композиції, як правило, розробляють у зв'язку з потребами споживачів і на основі фізико-хімічних властивостей активних інгредієнтів, наприклад, залежно від розчинності активного інгредієнта у воді або неводних розчинниках і від температури плавлення активного інгредієнта.

Гранульовані продукти, що містять активні з погляду сільського господарства інгредієнти, такі, як, наприклад, здатні диспергуватися у воді гранули (WG) і просто гранули (GR), являють собою клас композицій, які знаходять у цей час усе більш широке використання завдяки їхній відносній безпеці, порівняно з рідкими композиціями, і завдяки перевагам, які вони надають, з погляду економії засобів на упакування й транспортування, а також з погляду користі для екології, пов'язаної з відмовою від використання органічних розчинників. WG сполуки розробляють таким чином, щоб вони легко диспергувалися при контакті з водним носієм у резервуарі обприскувача й забезпечували еквівалентні характеристики, порівняно з концентратами емульсій. GR композиції можуть безпосередньо додаватися в ґрунт або водні середовища, такі, як, наприклад, рисові поля. WG і GR композиції можуть бути використані для боротьби з комахами, бур'янистими рослинами, грибовими патогенами й для знищення нематод.

Тверді пестицидні композиції, що містять легкоплавкі активні інгредієнти, можуть виявитися важкими для приготування й зберігання через тенденцію активного інгредієнта переходити в рідкий стан і/або кристалізуватися при впливі інтервалів температур, які звичайні при технологічній обробці й зберіганні. Крім того, зазначені композиції повинні легко диспергуватися у воді при додаванні їх у заповнений водою резервуар обприскувача перед розпиленням.

Застосовувані в сільському господарстві гранули, що містять активні інгредієнти, які здатні диспергуватися у воді, також можуть містити інертні інгредієнти, такі, як тверді носії, поверхнево-активні речовини, допоміжні речовини, зв'язуючі й т. п. Подібні інертні інгредієнти можуть включати, наприклад, глини, крохмалі, діоксиди кремнію, сульфати, хлориди, лігносульфонати, вуглеводи, алкізовані целюлози, смоли ксантану й гуару й синтетичні полімери, такі, як полівінілові спирти, поліакрилати натрію, поліетиленоксиди, полівінілпіролідони й уретано-формальдегідні полімери, такі, як Pergopak® M (Albemarle Corporation, Baton Rouge, LA). Активні інгредієнти, які містяться в WG, можуть включати гербіциди, інсектициди, фунгіциди, регулятори росту рослин і антидоти.

У даному описі розглядаються тверді й водні пестицидні композиції з великим дозуванням активного агента, що включають легкоплавкі активні інгредієнти, і способи їх приготування й застосування. Подібні композиції мають гарну фізичну й хімічну стабільність, легко диспергуються у воді при нанесенні шляхом розпилення, з метою боротьби зі шкідниками, і демонструють еквівалентну або кращу біологічну ефективність, порівняно зі стандартними комерційними продуктами.

Суть винаходу

У даному винаході пропонуються стабільні, тверді пестицидні композиції з великим дозуванням активного агента, що містять легкоплавкий активний інгредієнт, які включають:

1) мікрокапсулу, що включає (а) нерозчинну у воді тонкостінну оболонку з полісечовини, яку одержують шляхом міжфазної реакції поліконденсації водорозчинного поліамінового мономера й маслорозчинного поліізоціанатного мономера, і (b) ядро, що містить низькоплавкий активний інгредієнт, де

(i) відношення амінових фрагментів до ізоціанатних фрагментів дорівнює приблизно 1:1;

(ii) товщина оболонки з полісечовини становить більше, ніж приблизно 10 нанометрів (нм), і менше, ніж приблизно 60 нм;

(iii) середній розмір мікрокапсул становить від приблизно 1 мікрона (мкм) до приблизно 25 мкм;

(iv) масове відношення ядра до оболонки з полісечовини становить від приблизно 2 до приблизно 165; і

(v) мікрокапсули присутні в кількості від приблизно 300 г/кг до приблизно 900 г/кг від загальної маси композиції;

5 2) твердий розчинний у воді полімерний стабілізатор, який є присутнім у кількості від приблизно 5 г/кг до приблизно 250 г/кг від загальної маси композиції; і

3) здатну емульгуватися тверду або здатну диспергуватися тверду поверхнево-активну речовину, яка присутня в кількості від приблизно 5 г/кг до приблизно 300 г/кг від загальної маси композиції.

10 У даному винаході пропонуються також стабільні водні концентрати гербіцидів з великим дозуванням активного агента, що містять легкоплавкий активний інгредієнт, які включають:

1) мікрокапсулу, що включає (а) нерозчинну у воді тонкостінну оболонку з полісечовини, яку одержують шляхом міжфазної реакції поліконденсації водорозчинного поліамінового мономера й маслорозчинного поліізоціанатного мономера, і (b) ядро, що містить низькоплавкий активний інгредієнт, де

(i) відношення аміновмісних фрагментів до ізоціанатних фрагментів дорівнює приблизно 1:1;

(ii) товщина оболонки з полісечовини становить більше, ніж приблизно 20 нанометрів (нм), і менше, ніж приблизно 75 нм;

(iii) середній розмір мікрокапсул становить від приблизно 10 мкм до приблизно 25 мкм;

20 (iv) масове відношення ядра до оболонки з полісечовини становить від приблизно 2 до приблизно 165; і

(v) низькоплавкий активний інгредієнт присутній у кількості від приблизно 200 г/л до приблизно 750 г/л; і

(vi) ядро містить не більше 5 % масляного розчинника від загальної маси ядра; і

25 2) здатну емульгуватися тверду або здатну диспергуватися тверду поверхнево-активну речовину, яка присутня в кількості від приблизно 5 г/л до приблизно 150 г/л від загальної маси композиції.

Розглянуті тверді пестицидні композиції й водні концентрати гербіцидів необов'язково можуть включати один або кілька додаткових інертних інгредієнтів, використовуваних для приготування композиції, які можуть міститися усередині або поза мікрокапсулами.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу описані тверді пестицидні композиції необов'язково можуть включати введений допоміжний агент для того, щоб поліпшити біологічну ефективність у тих випадках, коли тверді пестицидні композиції використовують для боротьби з такими сільськогосподарськими шкідниками, як бур'янисті рослини, комахи, грибові патогени й т. п.

Крім того, у даному винаході пропонуються способи боротьби з небажаною рослинністю, грибковими патогенами або комахами, які включають додавання відповідної твердої пестицидної композиції або водного концентрату гербіциду до носія, такого, як вода, й використання отриманого водного розчину, що містить диспергований пестицидний або гербіцидний активний інгредієнт, для розпилення при боротьбі з небажаною рослинністю, грибковими патогенами або комахами на полях, засіяних культурними рослинами, або на землях, які не засіюються.

У даному винаході пропонуються також способи одержання описаних твердих пестицидних композицій і водних концентратів гербіцидів.

45 Докладний опис винаходу

Придатні для використання в сільському господарстві активні інгредієнти, що мають низьку температуру плавлення, можуть створювати труднощі в процесі приготування твердих композицій внаслідок їхньої схильності до розплавлювання в процесі обробки або внаслідок їхньої схильності до кристалізації, викликаній ефектом Оствальда, з утворенням більш крупних частинок. Крім того, одержання подібних композицій, які мають прийнятний профіль стабільності при зберіганні, може виявитися дуже важким завданням. Дана ситуація стає особливо складною, коли необхідно приготувати продукт, який містить більшу концентрацію або включає велику кількість низькоплавкого активного інгредієнта, що часто потребується від наявних на ринку хімікатів, використовуваних у сільському господарстві. Крім того, зазначені використовувані в сільському господарстві тверді композиції повинні легко диспергуватися у воді, коли їх додають у резервуар обприскувача, і повинні забезпечувати однакову або кращу біологічну ефективність, порівняно з рідкими агрохімічними складами.

I. Тверді композиції

60 Стабільні тверді пестицидні композиції, такі, як гранули й порошки, звичайно визначають як такі композиції, які стабільні фізично й хімічно в тих середовищах, у яких вони виготовляються й

зберігаються, і які мають прийнятні рівні біологічної ефективності при їхньому використанні в певні періоди часу.

Тверді пестицидні композиції, розглянуті в даному описі, включають більші кількості легкоплавкого пестицидно активного інгредієнта, який міститься в стабілізованій полімером тонкостінній мікрокапсулі з полісечовини. У деяких варіантах здійснення даного винаходу подібні композиції здобувають підвищену хімічну й фізичну стабільність у процесі їх обробки й зберігання і легко диспергуються водою при додаванні в резервуар розпилювача перед розпиленням, при цьому вони забезпечують прийнятний рівень біологічної активності, коли їх використовують для боротьби із сільськогосподарськими шкідниками, проти яких вони спрямовані.

Наведені в даному описі тверді пестицидні композиції можуть мати форму диспергованих у воді гранул або диспергованого у воді порошку й складаються з тонкостінних мікрокапсул із полісечовини, які містять низькоплавкий пестицидно активний інгредієнт, водорозчинний полімерний стабілізатор, емульгатор або диспергуючу поверхнево-активну речовину й необов'язкова інші інертні інгредієнти, використововувані для приготування композиції.

Термін "інертний інгредієнт, використовуваний для приготування композиції" у даному описі означає будь-який інгредієнт пестицидної композиції або інгредієнт у складі пестициду, відмінний від пестицидно активного інгредієнта. У деяких варіантах здійснення даного винаходу інертні інгредієнти, використовувані для приготування композиції, самі по собі не проявляють значну біологічну активність або не мають яку-небудь біологічну активність, а просто підвищують ефективність пестицидної композиції. У деяких варіантах здійснення даного винаходу інертні інгредієнти, використовувані для приготування композиції, поліпшують поглинання активного інгредієнта сільськогосподарськими шкідниками, для боротьби з якими він призначений, підвищують термін придатності готової пестицидної композиції або захищають активний інгредієнт після нанесення від розкладання під дією сонячного світла.

#### А. Легкоплавкий активний інгредієнт

Легкоплавкий пестицидно активний інгредієнт описаних твердих пестицидних композицій може бути вибраний з одного або декількох гербіцидів, інсектицидів, фунгіцидів і бактерицидів. Крім того, в описані композиції як активний інгредієнт може бути включений гербіцидний антидот. Легкоплавкий активний інгредієнт повинен бути хімічно стабільний у розплавленому стані й повинен бути придатний для приготування мікрокапсул при використанні наведених у даному описі рідинних хімічних способів. У деяких варіантах здійснення даного винаходу легкоплавкий пестицидно активний інгредієнт має температуру плавлення менше, ніж приблизно 100°C, менше, ніж приблизно 85°C або менше, ніж приблизно 70°C. У деяких варіантах здійснення даного винаходу активні інгредієнти є твердими речовинами при кімнатній температурі (тобто температурі від приблизно 20 до приблизно 30°C). У деяких варіантах здійснення даного винаходу низькоплавкий пестицидно активний інгредієнт має розчинність у воді менше, ніж приблизно 3000 частин на мільйон (ч/млн), менше, ніж приблизно 1000 ч/млн, або менше, ніж приблизно 100 ч/млн, в умовах рН навколишнього середовища (із рН від приблизно 6,5 до приблизно 7,5). У деяких варіантах здійснення даного винаходу низькоплавкий пестицидно активний інгредієнт присутній у кількості від приблизно 250 г активного інгредієнта на кілограм (гаі/кг) до приблизно 850 гаі/кг, від приблизно 365 гаі/кг до приблизно 800 гаі/кг або приблизно від 500 гаі/кг до приблизно 800 гаі/кг від загальної маси композиції.

Придатні гербіцидно активні інгредієнти для використання в описаних твердих композиціях можуть бути вибрані з наступних активних інгредієнтів і їх похідних, таких, як, наприклад, складні ефіри й солі, однак цим не обмежуючись, аклоніфен, алахлор, аметрин, анілофос, атратон, азипротрин, барбан, бефлубутамід, беназолін, бенфлуралін, бенфуресат, бенсулід, бензоїлпроп, біфенокс, бромоксиніл, бутралін, бутроксидим, хлорбромурон, хлорбуфам, хлорпрофам, клодинафоп, клофоп, кломазон, кредазин, циклоксидим, цигалофоп, десметрин, ді-алат, диклофоп, діетатил, димепіперат, диметаклор, диметаметрин, динітрамін, диносеб, дитіопір, еталфлуралін, етофумезат, етобензанід, феноксапроп, феноксапроп-Р, фентіапроп, фентразамід, фламппроп, фламппроп-М, флуазолат, флухлоралін, флуфенацет, флуміклорак, фторхлоридон, фтордифен, фторглікофен, фтороксибір, галоксифоп, галоксифоп-Р, інданофан, іоксиніл, ізокарбамід, лактофен, лінурон, МСРА, МСРВ, мекопроп, мекопроп-Р, мединотерб, метаміфоп, метазахлор, метопротрин, метоксифенон, метилдимрон, метобромурон, моналід, монолінурон, напропамід, нітрофен, оксадіазон, оксифторфен, пендиметалін, пентанохлор, пентоксамід, профлуралін, прометон, пропахлор, пропаніл, пропаквізафоп, профам, пірибутикарб, піридат, хізалофоп, хізалофоп-Р, секбуметон, симетрин, тепралоксидим, тенілхлор, тіазопір, три-алат, тридифан, трифлуралін. Найбільш придатні гербіцидно активні інгредієнти включають бенфлуралін, бромоксиніл, цигалофоп, цигалофоп-бутил, клодинафоп,

диклофоп, дитіопір, еталфлуралін, феноксапроп, феноксапроп-Р, флуфенацет, фтороксипір, галоксифоп, галоксифоп-Р, інданофан, іоксиніл, МСРА, мекопроп, мекопроп-Р, метаміфоп, оксифторфен, пендиметалін, пропаніл, хізалофоп, хізалофоп-Р, тепралоксидим і трифлуралін.

Придатні інсектицидно активні інгредієнти для використання в описаних твердих композиціях можуть бути вибрані з наступних активних інгредієнтів і їх похідних, таких, як, наприклад, складні ефіри й солі, однак цим не обмежуючись, ацефат, ацетаміпрід, акринатрин, аланікарб, алдікарб, амінокарб, амітраз, амфур, азаметифос, азінфос-етил, азінфос-метил, бенсультап, біфентрин, біоресметрин, бромофос, буфенкарб, бутоксикарбоксим, бутоксикарбоксим, хлордимеформ, хлорфенапір, хлорфоксим, хлорпірифос, хлорпірифос-метил, цисметрин, клоетокарб, кумафос, круфомат, ціанофенфос, цифлутрин, бета-цифлутрин, гамма-цигалотрин, лямбда-цигалотрин, циперметрин, альфа-циперметрин, бета-циперметрин, тета-циперметрин, дельтаметрин, деметон-S-метилсульфон, діаліфос, диметоат, диметилан, диносеб, діоксабензофос, DNOC, EPN, есфенвалерат, етіофенкарб, етофенпрокс, фенхлорфос, фенфлутрин, фенобукарб, феноксикарб, фенпропатрин, фенвалерат, флуенетил, формотіон, фосметилан, індоксакарб, ізопрокарб, йодфенфос, лептофос, мекарфос, метамідофос, метидатіон, метоміл, метолкарб, мексакарбат, нітенпірам, паратіон-метил, перметрин, фозалон, фосфолан, фосмет, піримікарб, промеккарб, пропоксур, протоат, піридафентіон, піримідифен, пірипроксифен, хіналфо, ресметрин, спіродиклофен, спіромезифен, сульфлурамід, тефлутрин, темефос, тетраметрин, тіофанокс, толфенпірад, трансфлутрин, триазамат, трихлорфон, вамідотіон, ХМС, ксилікарб і їх комбінації. Найбільш придатні інсектицидно активні інгредієнти включають ацефат, ацетаміпрід, біфентрин, хлорфенапір, хлорпірифос, хлорпірифос-метил, лямбда-цигалотрин, дельтаметрин, індоксакарб, метоміл, фосмет, спіродиклофен і толфенпірад.

Придатні фунгіцидно активні інгредієнти для використання в описаних твердих композиціях можуть бути вибрані з наступних активних інгредієнтів і їх похідних, таких, як, наприклад, складні ефіри й солі, однак цим не обмежуючись, бромукназол, бупіримат, карбоксин, цифлуфенамід, ципродиніл, дифеноконазол, етаконазол, феноксаніл, флусилазол, гімексазол, імазаліл, імібенконазол, іміноктадин, ізопротіолан, мандипропамід, мепроніл, металаксил, метрафенон, міклобутаніл, оризастробін, пенконазол, пікоксистробін, прохлораз, пропамокарб, прохіназид, піраклостробін, піриметаніл, силтіофам, толклофос-метил, толілфлуанід, триадимефон, трифлуксистробін, трифлумізол. Найбільш придатні фунгіцидно активні інгредієнти включають флусилазол, міклобутаніл, пенконазол, прохіназид, піраклостробін, трифлуксистробін і трифлумізол.

Придатні гербіцидно активні інгредієнти для використання в описаних твердих пестицидних композиціях можуть бути вибрані з наступних активних інгредієнтів і їх похідних, таких, як, наприклад, складні ефіри й солі, однак цим не обмежуючись, клоквінтосет-мексил, ціометриніл, димеліперат, фенкорим, флуразол, фурилазол, мефенпір-діетил, оксабетриніл і TI-35. Найбільш придатні гербіцидно активні інгредієнти включають клоквінтосет-мексил, ціометриніл, флуразол, мефенпір-діетил і TI-35.

Придатні бактерицидно активні інгредієнти для використання в описаних твердих пестицидних композиціях можуть включати, однак цим не обмежуючись, нітрапірин, оксолінову кислоту, 8-гідроксихінолін і його похідні. Найбільш придатним бактерицидно активним інгредієнтом є нітрапірин.

#### В. Полімерні стабілізатори

Твердий водорозчинний полімерний стабілізатор для використання в описаних твердих пестицидних композиціях включає один або кілька синтетичних або частково синтетичних полімерів або олігомерів, які набухають, диспергуються або розчиняються у воді при температурі навколишнього середовища. Типові тверді водорозчинні полімерні стабілізатори включають полівінілові спирти, поліакрилати, поліетиленоксиди, полівінілпіролідони, алкіловані целюлози і їх співполімери, похідні і їх суміші. Найбільш придатні тверді водорозчинні полімерні стабілізатори для використання в описаних твердих пестицидних композиціях включають полівінілові спирти, отримані гідролізом полівінілацетату, ступінь гідролізу яких варіює від приблизно 87 до приблизно 97 %, і одним із прикладом яких є Selvol® 205 (Sekisui Chemical Co., Ltd), полівінілпіролідони й співполімери, їх похідні і їх суміші.

Твердий водорозчинний полімерний стабілізатор може одночасно служити і як диспергатор для одержання мікрокапсул, наведених у даному описі, і як стабілізатор для мікрокапсул при їхньому сушінні з одержанням твердих пестицидних композицій. Для подібного подвійного призначення твердий полімерний стабілізатор може бути доданий більш ніж в одну порцію й у різний час у процесі приготування мікрокапсул і твердих пестицидних композицій, як зазначено в даному описі. У деяких варіантах здійснення даного винаходу твердий водорозчинний

полімерний стабілізатор для використання в описаних композиціях присутній в кількості від приблизно 5 грамів на кілограм (г/кг) до приблизно 250 г/кг, від приблизно 20 г/кг до приблизно 150 г/кг або від приблизно 50 г/кг до приблизно 250 г/кг від загальної маси композиції. В одному варіанті здійснення даного винаходу твердий водорозчинний полімерний стабілізатор присутній у кількості від приблизно 20 г/кг до приблизно 50 г/кг.

С. Емульгуючі або диспергуючі поверхнево-активні речовини

Тверда емульгуюча або диспергуюча поверхнево-активна речовина для використання в описаних твердих пестицидних композиціях може включати один або декілька алкілполіглікозидів (APG), складних ефірів поліолів і жирних кислот, поліетоксильованих складних ефірів, поліетоксильованих спиртів, етоксильованих амінів, складних ефірів сорбітану з жирними кислотами, діалкілсульфосукцинатних солей, алкілсульфонатних солей, лігносульфонатних солей, ефірів сахарози з жирними кислотами і їх суміші. Найбільш придатні тверді емульгуючі або диспергуючі поверхнево-активні речовини включають поверхнево-активні добавки APG, такі, як, наприклад, Agnique® PG 9116 (Cognis, Cincinnati, OH), лігносульфонатні солі, такі, як, наприклад, Borresperse NA (Borregaard Lignotech, Bridgewater, NJ) або Polyfon® F (Meadwestvaco, Richmond, VA), складні ефіри сахарози з жирними кислотами, такі, як, наприклад, олеат або каприлат сахарози й діоктилсульфосукцинат натрію, який міститься в Geropon® SDS (Rhodia, Cranberry, NJ). У деяких випадках тверда емульгуюча поверхнево-активна речовина може також відігравати роль додаткової внутрішньої допоміжної речовини для поліпшення поглинання пестицидно активного інгредієнта сільськогосподарським шкідником, для боротьби з яким він призначений. У деяких варіантах здійснення даного винаходу тверда емульгуюча або диспергуюча поверхнево-активна речовина для використання в описаних твердих пестицидних композиціях включає від приблизно 5 г/кг до приблизно 300 г/кг, від 5 г/кг до приблизно 250 г/кг, від 5 г/кг до приблизно 150 г/кг або від 5 г/кг до приблизно 100 г/кг від загальної маси композиції. У деяких варіантах здійснення даного винаходу твердий емульгуючий або диспергуючий агент присутній у кількості від приблизно 200 г/кг або 250 г/кг. В одному із варіантів здійснення даного винаходу твердий емульгуючий або диспергуючий агент присутній у кількості від приблизно 200 г/кг або 250 г/кг, а низькоплавким активним інгредієнтом є фтороксипір або його похідне.

У деяких варіантах здійснення описаних твердих пестицидних композицій за даним винаходом полівініловий спирт, одержуваний гідролізом полівінілацетату, і лігносульфонатна сіль при їхньому спільному використанні найбільш придатні для емульгування, диспергування й стабілізації мікрокапсул у процесі приготування, зберігання й використання описаних твердих пестицидних композицій. Як відомо з даної галузі техніки, деякі інертні інгредієнти, використовувані для приготування композиції, або їх комбінації можуть виконувати кілька функцій або виявляти різну дію, наприклад, відігравати в одній композиції роль емульгаторів, диспергаторів і/або стабілізаторів.

II. Водні композиції

У даному описі розглядається також стабільний водний концентрат гербіциду з великим дозуванням активного агента, який включає поміщений у мікрокапсули низькоплавкий гербіцидно активний інгредієнт і тверду емульгуючу або диспергуючу поверхнево-активну речовину. Подібну композицію готують, як зазначено в даному описі, поміщаючи розплавлений гербіцидно активний інгредієнт у мікрокапсули з полісечовини таким чином, щоб одержати вихідну суспензію в капсулі, яку потім можна покрити одним або декількома кінцевими інгредієнтами, такими, як, наприклад, реологічна добавка й біоцид. Подібний водний концентрат гербіциду має кращу стійкість при зберіганні й прийнятну гербіцидну ефективність, порівняно зі складом комерційного концентрату емульсії (EC), що містить низькоплавкий гербіцидно активний інгредієнт, і позбавлений недоліків комерційного концентрату, пов'язаних з необхідністю використовувати велику кількість летких, горючих і потенційно токсичних органічних розчинників.

А. Легкоплавкі активні інгредієнти

У деяких варіантах здійснення даного винаходу низькоплавкий гербіцидно активний інгредієнт, який використовують для приготування наведеного в даному описі водного концентрату гербіциду, звичайно являє собою тверду речовину при кімнатній температурі, має температуру плавлення менше, ніж приблизно 70°C, і може бути вибраний щонайменше з одного з бенфлураліну, еталфлураліну, пендиметаліну й/або трифлураліну. У деяких варіантах здійснення даного винаходу активним інгредієнтом є бенфлуралін.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу водний концентрат гербіциду містить від приблизно 200 грамів на літр (г/л) до приблизно 750 г/л низькоплавкого гербіцидно активного інгредієнта. У деяких варіантах здійснення даного винаходу водний концентрат гербіциду

містить від приблизно 300 г/л до приблизно 600 г/л низькоплавкого гербіцидно активного інгредієнта. У деяких варіантах здійснення даного винаходу водний концентрат гербіциду містить від приблизно 400 г/л до приблизно 600 г/л низькоплавкого гербіцидно активного інгредієнта.

5 В. Емульгуюча або диспергуюча поверхнево-активна речовина

Тверда емульгуюча або диспергуюча поверхнево-активна речовина, призначена для використання в наведеному в даному описі водному концентраті гербіциду, може включати одну або кілька наступних речовин: полівініловий спирт, поліакрилат, поліетиленоксид, полівінілпіролідон і співполімери, їх похідні й суміші. Приклади твердих емульгуючих або диспергуючих поверхнево-активних речовин для використання в описаному концентраті гербіциду включають полівінілові спирти, отримані гідролізом полівінілацетату, з різним ступенем гідролізу, який становить від приблизно 87 до приблизно 97 %, прикладом яких є Selvol® 205 (Sekisui Chemical C., Ltd), полівінілпіролідони й співполімери, їх похідні й суміші. Тверда емульгуюча або диспергуюча поверхнево-активна речовина для використання у водному концентраті гербіциду становить, відносно загальної маси композиції, від приблизно 5 г/кг до приблизно 250 г/кг, переважно від приблизно 5 г/кг до приблизно 150 г/кг і найбільш переважно від приблизно 5 г/кг до приблизно 100 г/кг. В одному з варіантів здійснення даного винаходу тверда емульгуюча або тверда диспергуюча поверхнево-активна речовина присутня в кількості від приблизно 5 г/кг до приблизно 15 г/кг.

20 III. Необов'язкові інертні інгредієнти

A. Внутрішні допоміжні речовини

Допоміжні речовини є важливими інертними інгредієнтами застосовуваних у сільському господарстві кінцевих препаратів і являють собою речовини, які можуть збільшити біологічну активність активного інгредієнта, але самі по собі не мають істотну біологічну активність. Допоміжні речовини сприяють підвищенню ефективності активного інгредієнта, наприклад, шляхом поліпшення доставки або поліпшення засвоєння гербіциду бур'янистою рослиною, проти якої активний інгредієнт спрямований, що приводить до підвищення ефективності біологічних методів боротьби зі шкідниками.

Допоміжні речовини у вигляді твердих або рідких речовин можуть додаватися в застосовувані в сільському господарстві кінцеві препарати, такі, як гранули, для того, щоб підвищити ефективність препарату при його використанні. Звичайно застосовувані допоміжні речовини можуть включати, наприклад, поверхнево-активні речовини, ліофілізуючі добавки, отримані шляхом переробки нафти масла, і розчинники, а також олії й розчинники рослинного походження й змочувальні агенти. Приклади звичайно використовуваних допоміжних речовин включають, однак цим не обмежуючись, парафінове масло, масла, використовувані в садівництві для розпилення (наприклад, літнє масло), метильовану рапсову олію, метильовану соєву олію, високо рафіновану рослинну олію й т. п., складні ефіри поліолів із жирними кислотами, поліетоксильовані ефіри, етоксильовані спирти, алкілполісахариди і їх суміші, етоксилати амінів, етоксилати складних ефірів сорбітану з жирними кислотами, складні ефіри поліетиленгліколю, поверхнево-активні речовини на основі кремнійорганічних сполук, потрійні співполімери етиленвінілацетату, етоксильовані алкіларилфосфати й т. п. Зазначені й інші допоміжні речовини описані в документі "Compendium of Herbicide Adjuvants, 9th Edition, " ed. by Bryan Young, Dept. of Plant, Soil and Agricultural Systems, Southern Illinois University MC-4415, 1205 Lincoln Drive, Carbondale, IL 62901, який доступний в Інтернеті на сайті <http://www herbicide-adjuvants.com/>.

Термін "внутрішня допоміжна речовина" стосується однієї або декількох допоміжних речовин, які додають у конкретну композицію, таку, як гранульована або рідка композиція, на стадії приготування препарату, а при використанні препарату в конкретному місці, наприклад, шляхом внесення у використовуваний для розпилення розчин. Внесення внутрішніх допоміжних речовин спрощує використання агрохімічних препаратів кінцевим користувачем за рахунок зменшення кількості інгредієнтів, які повинні бути відміряні й внесені індивідуально. Проте, обмеження за вмістом активного інгредієнта й обмеження, пов'язані з фізико-хімічними властивостями активних інгредієнтів, можуть ускладнити додавання допоміжної речовини в композицію. Спроби приготувати пестицидні композиції із внутрішніми алкілполіглюкозидами поряд з іншими допоміжними речовинами недавно розкриті, наприклад, в WO2010/049070A2 і WO2008/066611.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу додавання твердої внутрішньої допоміжної речовини до наведеної в даному описі твердої пестицидної композиції дозволяє поліпшити біологічну ефективність відносно сільськогосподарських шкідників, таких, як, наприклад, бур'янисті рослини, комахи, грибові патогени й т. п. Тверду внутрішню допоміжну речовину



додають як інертний інгредієнт у тверду пестицидну композицію, однак вона перебуває поза мікрокапсулою, яка містить легкоплавкий активний інгредієнт. Внутрішні допоміжні речовини, що підходять для застосування в описаних композиціях, є твердими речовинами при температурі навколишнього середовища й можуть включати одну або декілька неіоногенних поверхнево-активних речовин. Неіоногенні поверхнево-активні речовини, які можуть використовуватися, включають, однак цим не обмежуючись, складні ефіри поліолів із жирними кислотами, поліетоксильовані складні ефіри, поліетоксильовані спирти, алкілполісахариди, такі, як алкілполіглікозиди (APG-типу) і їх суміші, етоксилати амінів, етоксилати складних ефірів сорбітану з жирними кислотами й складні ефіри сахарози з жирними кислотами. Найбільш придатні тверді внутрішні допоміжні речовини включають алкілполісахариди, такі, як алкілполіглікозиди і їх суміші, етоксилати амінів, етоксилати складних ефірів сорбітану з жирними кислотами й складні ефіри сахарози з жирними кислотами. Тверда внутрішня допоміжна речовина, яка може також служити як емульгуюча або диспергуюча поверхнево-активна речовина, застосовувана в описаній твердій пестицидній композиції, становить від приблизно 10 г/кг до приблизно 250 г/кг, переважно від приблизно 10 г/кг до приблизно 150 г/кг і найбільш переважно від приблизно 20 г/кг до приблизно 150 г/кг від загальної маси композиції.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу твердий пестицидний препарат, що містить легкоплавкий активний інгредієнт, включає фтороксипір-ментил і тверду емульгуючу поверхнево-активну речовину із класу алкілполіглікозидів, яка може також служити як внутрішня допоміжна речовина.

#### B. Інші інертні інгредієнти

Тверда пестицидна композиція й водні концентрати гербіцидів за даним винаходом необов'язково можуть включати один або кілька інертних інгредієнтів, таких, як, однак цим не обмежуючись, допоміжні речовини, антиспінювачі, антимікробні засоби, засоби, що поліпшують сумісність, інгібітори корозії, диспергатори, барвники, емульгатори, нейтралізуючі засоби і буферні добавки, віддушки, засоби, що сприяють всмоктуванню, добавки, що полегшують проведення технологічних операцій, неорганічні солі органічних або неорганічних кислот, хелатоутворювачі, ліофілізуючі добавки, стабілізатори, зв'язуючі, суспендуючі агенти, змочувальні агенти й т. п. У деяких варіантах здійснення даного винаходу один або кілька інертних інгредієнтів стабілізують або додатково стабілізують композицію. У деяких варіантах здійснення даного винаходу в композиції присутні одна або кілька неорганічних солей органічних або неорганічних кислот. У деяких варіантах здійснення даного винаходу зазначені солі зменшують розчинність активного інгредієнта у водній фазі. У деяких варіантах здійснення даного винаходу ацетат натрію зменшує розчинність активного інгредієнта у водній фазі. У деяких варіантах здійснення даного винаходу ацетат натрію зменшує розчинність бенфлураліну у водній фазі. У деяких варіантах здійснення даного винаходу композиції включають твердий сульфат амонію.

#### IV. Мікрокапсули

Мікроінкапсульовані легкоплавкі пестицидно й гербіцидно активні інгредієнти, що містяться в наведених в даному описі твердих пестицидних композиціях і водних концентратах гербіцидів, відповідно, одержують, використовуючи технологію міжфазної поліконденсаційної інкапсуляції. Використання подібної технології інкапсуляції при одержанні застосовуваних у сільському господарстві активних інгредієнтів добре відомо фахівцям. Див., наприклад, P.J. Mulqueen in, "Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations," D.A. Knowles, editor (Kluwer Academic Publishers, 1998), pages 132-147 і наведені там посилання, що стосуються обговорення використання мікроінкапсулювання при одержанні пестицидно активних інгредієнтів. У загальному випадку мікрокапсули можуть бути отримані шляхом міжфазної реакції поліконденсації, яка протікає щонайменше між одним маслорозчинним мономером, вибраним із групи, яка включає діізоціанати й поліізоціанати, і щонайменше одним водорозчинним мономером, вибраним із групи, яка включає діаміни й поліаміни. Типові композиції мікрокапсул одержують, наприклад, за допомогою міжфазної поліконденсації поліізоціанатів і діамінів з утворенням композиції мікрокапсул із полісечовини.

Мікроінкапсульовані легкоплавкі пестицидно й гербіцидно активні інгредієнти описаних композицій можна одержати, спочатку емульгуючи органічну фазу, яка складається з розплавленого активного інгредієнта, яка необов'язково містить масляний розчинник і маслорозчинний мономер, у водній фазі, яка включає придатну поверхнево-активну речовину й воду. Емульсію можна приготувати шляхом гомогенізації суміші масла й води шляхом гомогенізації при низькому або високому тиску доти, поки не буде отриманий необхідний розмір крапель масла, суспендованих у воді. Потім до суміші додають водорозчинний мономер, який взаємодіє з маслорозчинним мономером на межі розділу вода-масло крапель масла з

утворенням стінки капсули, яка оточує деякі або всі краплі масла. Наприклад, ретельно підбираючи тривалість часу, протягом якого проводять гомогенізацію суміші, і/або регулюючи швидкість або тиск у гомогенізаторі, можна одержувати мікроінкапсульовані масла з різним розміром капсул (вимірюють як об'ємно-усереднений діаметр за допомогою аналізатора частинок за розсіюванням світла) і товщиною стінок. Крім того, кількість мономера, зшиваючих агентів, емульгуючих агентів, буферних добавок і т. п. можна регулювати таким чином, щоб одержати мікроінкапсульовані препарати, які мають різні розміри капсул і товщину стінок, і зазначені препарати можуть бути легко отримані фахівцем у даній галузі техніки.

Що стосується реакції поліконденсації між маслорозчинним поліізоціанатом і водорозчинними мономерами, то відношення аміновмісних фрагментів (тобто функціональних груп) до ізоціанатних фрагментів, наприклад, мольне відношення аміновмісних фрагментів до ізоціанатних фрагментів, становить приблизно 1:1. У певних варіантах здійснення даного винаходу ізоціанатний і поліаміновий фрагменти реагують повністю. У деяких варіантах здійснення даного винаходу зазначене відношення становить приблизно від 0,9:1,0 до приблизно 1,0:0,9. У деяких варіантах здійснення даного винаходу зазначене відношення становить від приблизно 0,95:1,0 до приблизно 1,0:0,95. У деяких варіантах здійснення даного винаходу зазначене відношення становить від приблизно 0,97:1,0 до приблизно 1,0:0,97. У деяких варіантах здійснення даного винаходу зазначене відношення становить від приблизно 0,98:1,0 до приблизно 1,0:0,98. У деяких варіантах здійснення даного винаходу зазначене відношення становить від приблизно 0,99:1,0 до приблизно 1,0:0,99.

Мікрокапсули описаних твердих пестицидних композицій звичайно включають капсули, середній діаметр (розмір) яких коливається від приблизно 1 мкм до приблизно 10 мкм, переважно від приблизно 2 мкм до приблизно 5 мкм, а товщина оболонки міняється в діапазоні від приблизно 10 нанометрів (нм) до приблизно 60 нм, переважно від приблизно 15 нм до приблизно 40 нм.

Що стосується твердих і водних композицій, то в деяких варіантах здійснення даного винаходу масове відношення ядра мікрокапсул до оболонки мікрокапсул з полісечовини становить від приблизно 2 до приблизно 165 або від приблизно 5 до приблизно 60. У деяких варіантах здійснення даного винаходу масове відношення становить від приблизно 5 до приблизно 150, від приблизно 5 до приблизно 100, від приблизно 10 до приблизно 80, від приблизно 60 до приблизно 100, від приблизно 70 до приблизно 90 або приблизно 80. У деяких варіантах здійснення даного винаходу зазначене масове відношення становить від приблизно 75 до приблизно 85. У деяких варіантах здійснення даного винаходу масове відношення становить від приблизно 75 до приблизно 85, а легкоплавким активним інгредієнтом є бенфлуралін. У деяких варіантах здійснення даного винаходу масове відношення становить від приблизно 10 до приблизно 20, а легкоплавким активним інгредієнтом є фтороксипір або його похідне.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу середній розмір мікрокапсул твердих композицій, наведених у даному описі, становить від приблизно 1 мкм до приблизно 20 мкм. У деяких варіантах здійснення даного винаходу середній розмір мікрокапсул твердих композицій, наведених у даному описі, становить від приблизно 1 мкм до приблизно 10 мкм. У деяких варіантах здійснення даного винаходу середній розмір мікрокапсул твердих композицій, наведених у даному описі, становить від приблизно 1 мкм до приблизно 5 мкм. У деяких варіантах здійснення даного винаходу середній розмір мікрокапсул твердих композицій, наведених у даному описі, становить від приблизно 1 мкм до приблизно 5 мкм, а низькоплавким активним інгредієнтом є фтороксипір. У деяких варіантах здійснення даного винаходу середній розмір мікрокапсул твердих композицій, наведених у даному описі, становить від приблизно 15 мкм до приблизно 20 мкм. У деяких варіантах здійснення даного винаходу середній розмір мікрокапсул твердих композицій, наведених у даному описі, становить від приблизно 15 мкм до приблизно 20 мкм, а легкоплавким активним інгредієнтом є бенфлуралін.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу товщина оболонки з полісечовини мікрокапсул у твердих композиціях, наведених у даному описі, становить від приблизно 20 нм до приблизно 40 нм. У деяких варіантах здійснення даного винаходу товщина оболонки з полісечовини мікрокапсул у твердих композиціях, наведених у даному описі, становить від приблизно 10 нм до приблизно 50 нм, від приблизно 15 нм до приблизно 40 нм, від приблизно 20 нм до приблизно 30 нм або від приблизно 30 нм до приблизно 35 нм. У деяких варіантах здійснення даного винаходу товщина оболонки становить від приблизно 20 нм до приблизно 30 нм, а легкоплавкою активною речовиною є бенфлуралін. У деяких варіантах здійснення даного винаходу товщина оболонки становить від приблизно 30 нм до приблизно 40 нм, а низькоплавким активною речовиною є фтороксипір-метил.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу товщина оболонки з полісечовини мікрокапсул у водних композиціях, наведених у даному описі, становить від приблизно 20 нм до приблизно 40 нм. У деяких варіантах здійснення даного винаходу товщина оболонки з полісечовини мікрокапсул у водних композиціях, наведених у даному описі, становить від приблизно 15 нм до приблизно 45 нм. У деяких варіантах здійснення даного винаходу товщина оболонки з полісечовини мікрокапсул у водних композиціях, наведених у даному описі, становить від приблизно 10 нм до приблизно 50 нм, від приблизно 15 нм до приблизно 40 нм, від приблизно 20 нм до приблизно 30 нм або від приблизно 30 нм до приблизно 35 нм.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу середній розмір мікрокапсул у водних композиціях, наведених у даному описі, становить від приблизно 15 мкм до приблизно 20 мкм. У деяких варіантах здійснення даного винаходу середній розмір мікрокапсул у водних композиціях, наведених у даному описі, становить приблизно 17,5 мкм.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу капсули у твердих пестицидних композиціях і водних концентратах гербіцидів мають розміри в діапазоні від приблизно 1 мкм до приблизно 25 мкм. У деяких варіантах здійснення даного винаходу капсули можуть мати розмір у діапазоні від приблизно 15 мкм до приблизно 25 мкм. У деяких варіантах здійснення даного винаходу капсули можуть мати розмір у діапазоні від приблизно 15 мкм до приблизно 20 мкм.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу капсули у водних концентратах гербіцидів мають товщину оболонки в діапазоні від 20 нм до приблизно 75 нм. У деяких варіантах здійснення даного винаходу капсули мають товщину оболонки в діапазоні від приблизно 20 нм до приблизно 50 нм. У деяких варіантах здійснення даного винаходу капсули мають товщину оболонки в діапазоні від приблизно 25 нм до приблизно 45 нм.

Ядро, яке містить у собі всі речовини в мікрокапсулах за винятком речовини оболонки в мікрокапсулах композицій, наведених у даному описі, як твердих пестицидних композицій, так і водних концентратів гербіцидів, містить розплавлений або твердий пестицидно або гербіцидно активний інгредієнт, необов'язково розчинений або розведений у масляному розчиннику, такому, як, однак цим не обмежуючись, один або кілька нафтових дистилатів, таких, як ароматичні вуглеводні, отримані з бензолу, такі, як толуол, ксилоли, інші алкіловані бензоли й т. п., а також похідні нафталіну; аліфатичні вуглеводні, такі, як гексан, октан, циклогексан і т. п.; мінеральні масла аліфатичної або ізопарафінової серії, і суміші ароматичних і аліфатичних вуглеводнів; галогеновмісні ароматичні або аліфатичні вуглеводні; рослинні олії, олії з насіння або тваринні масла, такі, як соєва олія, рапсова олія, маслинова олія, касторова олія, соняшникова олія, кокосова олія, кукурудзяна олія, олія насіння бавовни, лляна олія, пальмова олія, арахісова олія, сафлорова олія, кунжутна олія, тунгова олія й т. п., і C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> моноефіри, отримані з рослинних олій, олій з насіння або тваринних масел; діалкіламіді з коротким і довгим ланцюгом, насичені й ненасичені карбонові кислоти; C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> складні ефіри ароматичних карбонових кислот і дикарбонових кислот і C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> складні ефіри аліфатичних і циклічних аліфатичних карбонових кислот. У деяких варіантах здійснення даного винаходу мікрокапсули становлять не більше 5, 4, 3, 2 або 1 % мас. від маси ядра. В одному варіанті здійснення даного винаходу мікрокапсули становлять не більше 1 % мас. В одному варіанті здійснення даного винаходу мікрокапсули становлять не більше 3 % мас.

Ядро мікрокапсули описаних композицій необов'язково може бути використана як носій для додаткових пестицидів або інших інгредієнтів. Зазначені пестициди або інші інгредієнти можуть бути розчинені або дисперговані в речовині ядра й можуть бути вибрані з акарицидів, альгіцидів, антифідингів, авіцидів, бактерицидів, репелентів птахів, хемотрізаторів, фунгіцидів, антидотів гербіцидів, гербіцидів, аттрактантів комах, інсектицидів, репелентів комах, репелентів ссавців, дезорієнтаторів самців, молюскоцидів, рослинних активаторів, регуляторів росту рослин, родентицидів, синергістів, дефоліантів, осушувачів, дезінфікуючих засобів, хімічних сигнальних речовин і віруцидів.

Маслорозчинні мономери, використовувані для одержання мікрокапсул описаних композицій, включають групи, що складаються із діізоціанатів і поліізоціанатів. Найбільш придатними маслорозчинними мономерами є діізоціанати й поліізоціанати, такі, як, наприклад, PAPI® 27 (The Dow Chemical Company, Midland, MI), ізофорон діізоціанат, гексаметилен діізоціанат і їх суміші.

Водорозчинні мономери, використовувані для одержання стінок мікрокапсул описаних композицій, можуть включати групи, які складаються із діамінів і поліамінів. Найбільш придатним водорозчинним мономером є етилендіамін (EDA).

Поверхнево-активні речовини, використовувані для приготування мікроінкапсульованого легкоплавкого пестицидно або гербіцидно активного інгредієнта описаних композицій, включають одну або кілька речовин, вибраних із твердої емульгуючої або диспергуючої

поверхнево-активної речовини. Зазначені поверхнево-активні речовини можуть бути іонними або неіоногенними по своїй структурі й можуть бути використані як емульгатори, змочувальні агенти, диспергатори або для інших цілей. Придатні поверхнево-активні речовини включають, однак цим не обмежуючись, алкілполіглюкозиди, такі, як, наприклад, Agnique® PG 9116 (Cognis, Cincinnati, OH), лігносульфонатні солі, такі, як, наприклад, Borresperse NA (Borregaard Lignotech, Bridgewater, NJ) або Polyfon® F (Meadwestvaco, Richmond, VA), полівінілові спирти, такі, як, наприклад, Selvol® 205, складні ефіри сахарози з жирними кислотами, такі, як, наприклад, олеатні або каприлатні складні ефіри сахарози, і діоктилсульфосукцинат натрію, який міститься в Geropon® SDS (Rhodia, Cranberry, NJ).

#### V. Стійкість

У даному описі термін "стабільна композиція", який може включати тверді або рідкі композиції або концентрати, стосується композицій, які стійкі фізично й/або хімічно в певні періоди часу в тих умовах, у яких вони виготовляються, транспортуються й/або зберігаються. Аспекти "стабільної композиції" включають, однак цим не обмежуючись: фізичну стабільність при температурах у діапазоні від приблизно 0°C до приблизно 50°C, гомогенність, плинність, вони включають рідини, у яких дисперговані частинки не проявляють помітну тенденцію до седиментації або ефект Оствальда, і композиції, тверді речовини в яких утворюють мало осаду або взагалі не випадають в осад, або в яких не спостерігається розділення фаз, а також композиції, які легко диспергуються, коли їх додають у резервуар обприскувача з водою, і зберігають свою біологічну ефективність при нанесенні, наприклад, шляхом розпилення на сільськогосподарські шкідники, проти яких композиції спрямовані. У деяких варіантах здійснення даного винаходу композиції утворюють стабільні однорідні концентрати, які не виявляють тенденцію до кристалізації й/або в яких спостерігається лише дуже невелика зміна в'язкості при зберіганні.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу описані водні концентрати гербіцидів стійкі при температурах, що перевищують або дорівнюють приблизно 40°C, протягом щонайменше 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 або 18 тижнів. У деяких варіантах здійснення даного винаходу композиції не виявляють тенденцію до значного розділення або утворення осадів (або тенденцію до кристалізації) кожного з компонентів при низьких температурах.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу описані водні концентрати гербіцидів після їхнього заморожування/відтавання (F/T) залишаються гомогенними концентратами щонайменше протягом приблизно 2 тижнів, де кожні 24 години температура циклічно міняється від приблизно -10°C до приблизно 40°C.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу описані тверді пестицидні композиції, які містять легкоплавкий активний інгредієнт, показують гарну стабільність в умовах високотемпературного сушіння, яким їх піддають у процесі їх одержання, легко диспергуються при додаванні в резервуар обприскувача з водою й зберігають свою біологічну ефективність при нанесенні, наприклад, шляхом розпилення на сільськогосподарські шкідники, проти яких композиції спрямовані.

#### VI. Способи одержання

Ще один варіант здійснення даного винаходу стосується способу одержання твердої пестицидної композиції, яка може складатися з диспергованого у воді порошку або диспергованих у воді гранул. Композиції з диспергованих у воді гранул можуть бути отримані з використанням одного або декількох наступних методів обробки: (1) лоткове гранулювання або гранулювання в барабані, (2) агломерування при змішуванні, (3) екструзійне гранулювання, (4) гранулювання в псевдозрідженому шарі або (5) гранулювання шляхом розпилювального сушіння. При виборі способу важливо враховувати фізико-хімічні властивості активного інгредієнта й добавок. G.A. Bell і D.A. Knowles у документі "Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations," D.A. Knowles, editor, (Kluwer Academic Publishers, 1998), pages 41-114, описують типи гранул, використовуваних у сільськогосподарських хімічних препаратах, і дають багато посилань на одержання зазначених твердих композицій. Порошкові композиції можуть бути отримані шляхом вакуумного сушіння, сушіння на роторному випарнику, розпилювального сушіння, сушіння в барабані або за допомогою інших методів обробки, які добре відомих фахівцям у даній галузі техніки. У кожному із зазначених у даному описі способів обробки необов'язкові інертні інгредієнти можуть бути додані в композицію до, протягом або після обробки для того, щоб поліпшити технологічність при обробці або підвищити якість або стабільність готових диспергованих у воді гранул або готового диспергованого у воді порошку. Зазначені необов'язкові інертні інгредієнти можуть включати, однак цим не обмежуючись, добавки, що поліпшують сипкість, і добавки, що запобігають грудкуванню, такі, як, наприклад, гідрофільні осажені діоксиди кремнію, гідрофільні високодисперсні кремнеземи й глини,

протиспінювальні агенти, змочувальні агенти, зв'язувальні речовини, диспергуючі засоби, тверді розріджувачі й носії.

Приклад способу одержання твердої пестицидної композиції, наведеної в даному описі, включає:

5 (1) змішування всіх водорозчинних або здатних диспергуватися у воді інертних інгредієнтів, зокрема полімерного стабілізатора, з водою з утворенням водної фази, яку потім нагрівають;

(2) змішування поліізоціанатного мономера, а також будь-яких маслорозчинних або здатних диспергуватися в маслі активних і інертних інгредієнтів з утворенням рідкої або розплавленої масляної фази, яку підігрівують для підтримки її в рідкому стані;

10 (3) додавання нагрітої масляної фази, отриманої на стадії (2), до нагрітої водної фази, отриманої на стадії (1), у гомогенізаторі з високим зсувним зусиллям, щоб одержати емульсію;

(4) одержання оболонки капсул з полісечовини шляхом додавання водного розчину етилендіамінового мономера до емульсії, отриманої на стадії (3), щоб одержати суспензію мікрокапсул; і

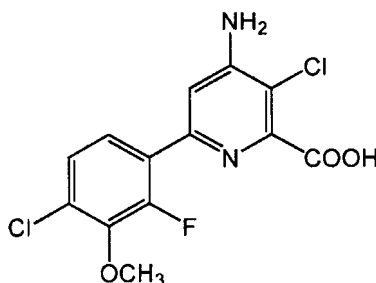
15 (5) додавання додаткової частини полімерного стабілізатора й будь-яких необов'язкових інертних інгредієнтів, використовуваних для приготування композиції, до суспензії мікрокапсул, отриманої на стадії (4), і сушіння отриманої суміші з одержанням твердої пестицидної композиції або у вигляді диспергованого у воді порошку, або диспергованих у воді гранул. Якщо диспергований у воді порошок одержують шляхом розпилювального сушіння, то з нього потім  
20 можна одержати дисперговані у воді гранули шляхом додаткової обробки методом лоткового гранулювання або гранулювання в барабані, агломерування при змішуванні, екструзійного гранулювання або гранулювання в псевдозрідженому шарі.

Ще один варіант здійснення даного винаходу стосується одержання описаних твердих пестицидних композицій, які можуть містити щонайменше один додатковий активний інгредієнт, такий, як, наприклад, гербіцид, інсектицид, фунгіцид, бактерицид або гербіцидний антидот, при  
25 цьому спосіб включає додавання подібного активного інгредієнта в стабілізовану водну суспензію мікрокапсул, отриманих на стадії (5) наведеного в даному описі зразкового способу одержання, для того, щоб одержати після сушіння тверду пестицидну композицію у вигляді диспергованого у воді порошку або диспергованих у воді гранул, які містять щонайменше два  
30 пестицидно активні інгредієнти. У подібній композиції щонайменше один із зазначених пестицидно активних інгредієнтів буде міститися усередині мікрокапсул і щонайменше один із зазначених активних інгредієнтів буде міститися поза мікрокапсулами. Якщо диспергований у воді порошок одержують шляхом розпилювального сушіння, то з нього потім можна одержати дисперговані у воді гранули шляхом додаткової обробки методом лоткового гранулювання або  
35 гранулювання в барабані, агломерування при змішуванні, екструзійного гранулювання або гранулювання в псевдозрідженому шарі.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу пестицидно активним інгредієнтом, який міститься усередині мікрокапсул описаних твердих композицій, є фтороксипір-мептил, а пестицидно активним інгредієнтом, який міститься поза мікрокапсулами, є флорасулам.

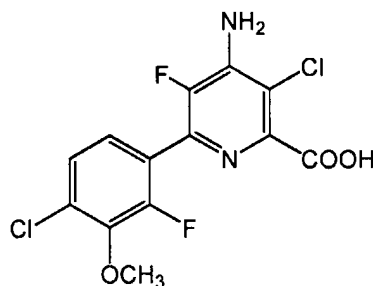
40 У деяких варіантах здійснення даного винаходу пестицидно активним інгредієнтом, який міститься усередині мікрокапсул описаних твердих композицій, є фтороксипір-мептил, а пестицидно активним інгредієнтом, який міститься поза мікрокапсулами, є піроксулам.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу пестицидно активним інгредієнтом, який міститься усередині мікрокапсул описаних твердих композицій, є фтороксипір-мептил, а  
45 пестицидно активним інгредієнтом, який міститься поза мікрокапсулами, є сполука формули



і її C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкілові складні ефіри або її солі, такі, як, наприклад, метиловий ефір.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу пестицидно активним інгредієнтом, який міститься усередині мікрокапсул описаних твердих композицій, є фтороксипір-мептил, а  
50 пестицидно активним інгредієнтом, який міститься поза мікрокапсулами, є сполука формули



або її C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>алкілові або C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>арилалкілові складні ефіри або солі, такі, як, наприклад, бензиловий ефір.

Найбільш придатним способом одержання твердих пестицидних композицій, наведених у даному описі, є розпилювальне сушіння водної суспензії мікрокапсул, яка містить додаткову порцію полімерного стабілізатора й будь-які необов'язкові інертні інгредієнти, використовувані для приготування композицій, або додаткові активні інгредієнти, отримані на стадії (5) наведеного в даному описі способу одержання, з утворенням диспергованого у воді порошку або диспергованих у воді гранул, наведених у даному описі. Якщо диспергований у воді порошок одержують шляхом розпилювального сушіння, то з нього потім можна одержати дисперговані у воді гранули шляхом додаткової обробки методом лоткового гранулювання або гранулювання в барабані, агломерування при змішуванні, екструзійного гранулювання або гранулювання в псевдозрідженому шарі.

#### VII. Додаткові пестицидні компоненти

Тверді пестицидні композиції або рідкі концентрати гербіцидів, наведені в даному описі, можна застосовувати в комбінації з одним або декількома іншими пестицидами для боротьби з більш широким спектром небажаних сільськогосподарських шкідників. При використанні в комбінації із зазначеними іншими пестицидами заявлені в даному винаході тверді пестицидні композиції або рідкі концентрати гербіцидів можуть бути приготовлені у вигляді складу з іншим пестицидом або іншими пестицидами, змішані в баку з іншим пестицидом або іншими пестицидами, або їх можна наносити послідовно разом з іншим пестицидом або іншими пестицидами. Крім зазначених вище композицій і застосувань, наведені в даному описі композиції можуть бути використані в комбінації з одним або декількома додатковими сумісними інгредієнтами. Інші додаткові сумісні інгредієнти можуть включати, наприклад, один або декілька агрохімічно активних інгредієнтів, поверхнево-активних речовин, барвників, добрив, регуляторів росту й феромонів і будь-яких інших додаткових інгредієнтів, що надають композиціям корисні функціональні властивості, таких, як, наприклад, стабілізатори, віддушки й диспергатори.

Як правило, у наведених в даному описі композиціях бажано використовувати одну або кілька поверхнево-активних речовин (тобто поверхнево-активних добавок), якщо їх поєднують або їх використовують у комбінації з додатковими сумісними інгредієнтами, як зазначено в даному описі. Подібні поверхнево-активні добавки успішно використовують як у твердих, так і в рідких композиціях, особливо тих композиціях, які призначені для розведення носієм перед застосуванням. Поверхнево-активні добавки можуть бути аніонними, катіонними або неіоногенними і їх можна використовувати як емульгуючі агенти, змочувальні агенти, суспендуючі агенти або для інших цілей. Поверхнево-активні речовини, які звичайно використовуються для приготування композицій і також можуть бути використані в композиціях за даним винаходом, описані, зокрема, в "McCUTCHEON'S Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1998 і в "Encyclopedia of Surfactants", Vol. I-III, Chemical publishing Co., New York, 1980-81. Типові поверхнево-активні добавки включають солі алкілсульфатів, такі, як лаурилсульфат діетаноламонію; алкіларилсульфонатні солі, такі, як додецил-бензолсульфонат кальцію; продукти приєднання алкіленоксидів до алкілфенолів, такі, як нонілфенол-C<sub>18</sub> етоксилат; продукти приєднання алкіленоксидів до спиртів, такі, як тридециловий спирт-C<sub>16</sub> етоксилат; мила, такі, як стеарат натрію; солі алкілнафталінсульфонатів, такі, як дибутилнафталінсульфонат натрію; діалкілові ефіри сульфосукцинатних солей, такі, як ді(2-етилгексил)сульфосукцинат натрію; лігносульфонатні солі, такі, як лігносульфонат натрію; складні ефіри сорбіту, такі, як олеат сорбіту; четвертинні аміни, такі, як хлорид лаурилтриметиламонію; складні ефіри поліетиленгліколю з жирними кислотами, такі, як стеарат поліетиленгліколю; блок-співполімери оксиду етилену й оксиду пропілену; солі моно- і діалкілфосфатних ефірів; рослинні олії або олії з насіння, такі, як соєва олія, рапсова олія/олія каноли, маслинова олія, касторова олія, соняшникова олія, кокосова олія, кукурудзяна олія,

бавовняна олія, лляна олія, пальмова олія, арахісова олія, сафлорова олія, кунжутна олія, тунгова олія й т. п.; і складні ефіри вищевказаних рослинних олій, зокрема метилові ефіри.

Деякі із зазначених речовин, такі, як рослинні олії або олії з насіння і їх складні ефіри, часто можуть використовуватися взаємозамінно як сільськогосподарська допоміжна речовина, рідкий носій або як поверхнево-активна добавка.

Наведені в даному описі тверді пестицидні композиції необов'язково можна поєднувати або змішувати з іншими твердими композиціями, що містять інші пестицидно активні інгредієнти, з одержанням композиції, яка містить, наприклад, фізично однорідну суміш гранул або фізично однорідну суміш порошків. Подібні суміші твердих композицій можуть бути використані для боротьби з більш широким спектром небажаних сільськогосподарських шкідників на полях, засіяних культурними рослинами, або на землях, що не засіваються.

#### VIII. Способи боротьби з небажаною рослинністю

Інший варіант здійснення даного винаходу стосується способу боротьби з небажаною рослинністю, грибковими патогенами або комахами, який включає додавання описаних твердих пестицидних композицій або рідких гербіцидних композицій у носій, такий, як вода, й використання отриманого водного розчину, який містить диспергований пестицидно активний інгредієнт, для розпилення, з метою боротьби з небажаною рослинністю, грибковими патогенами або комахами на полях, засіяних культурними рослинами, або на землях, які не засіваються. Відповідно до даного аспекту пестицидно ефективну кількість розпилювальної водної суміші, отриманої із твердої пестицидної композиції або рідкої гербіцидної композиції, наносять, наприклад, на ґрунт або листя вибраної рослини для того, щоб виявити відповідний вплив для боротьби з небажаними шкідниками рослин.

Наведені в даному описі тверді пестицидні композиції або рідкі концентрати гербіцидів можуть бути додатково використані для боротьби з небажаною рослинністю для багатьох культур, які набули толерантність або стійкість до них або інших гербіцидів шляхом маніпуляцій з генами або шляхом мутації й селекції. Описані композиції можуть, крім того, бути використані в комбінації з такими препаратами, як гліфосат, глюфозинат, дикамба, імідазолінони або 2,4-D для гліфосат-толерантних, глюфозинат-толерантних, дикамба-толерантних, імідазолінон-толерантних або 2,4-D-толерантних культур. Як правило, переважно використовувати описані композиції в комбінації з гербіцидами, які є селективними для оброблюваних культурних рослин і які доповнюють спектр контрольованих бур'янистих рослин, з якими здатні боротися зазначені сполуки при використуванні нормі внесення. Крім того, як правило, переважно застосовувати описані композиції й інші додаткові гербіциди одночасно, або у вигляді комбінованої композиції або у вигляді суміші, яку готують в одному баку. Аналогічно, описані композиції можуть бути використані в комбінації з інгібіторами ацетолактат-синтази для культур, толерантних до інгібіторів ацетолактат-синтази.

#### IX. Інші аспекти

У прикладі способу одержання описаних твердих пестицидних композицій водну фазу одержують шляхом змішування разом водорозчинних інгредієнтів, включаючи, однак цим не обмежуючись, тверді водорозчинні полімери або поверхнево-активні речовини й необов'язково інші інертні інгредієнти у воді. Масляну фазу одержують шляхом змішування разом маслорозчинних інгредієнтів, включаючи, однак цим не обмежуючись, маслорозчинні поверхнево-активні речовини, маслорозчинні діізоціанатні або поліізоціанатні мономери й маслорозчинні активні інгредієнти, при цьому суміш підігрівають, щоб підтримувати масляну фазу в рідкому стані. Нагріту масляну фазу повільно додають у нагріту водну фазу в умовах гомогенізації з більшим зсувним зусиллям доти, поки не одержують бажаний розмір крапель емульсії. Суміш потім обробляють розчинним у воді діаміновим або поліаміновим мономером, одержуючи мікрокапсули, а потім додають додаткову порцію полімерного стабілізатора й отриману водну суспензію капсул сушать, одержуючи описану тверду пестицидну композицію у вигляді диспергованого у воді порошку або диспергованих у воді гранул. Мікроінкапсульований низькоплавкий пестицидно активний інгредієнт описаних композицій може бути отриманий шляхом проведення або періодичного процесу, або безперервного процесу.

Приклад стабільної твердої пестицидної композиції з великим дозуванням активного агента, яка містить легкоплавкий активний інгредієнт, включає:

1) мікрокапсулу, що має (а) нерозчинну у воді тонкостінну оболонку з полісечовини, яку одержують шляхом міжфазної реакції поліконденсації етилендіаміну й поліізоціанату PAPI® 27, і (b) ядро, що містить фтороксипір-мептил, де

(i) відношення амінових фрагментів до ізоціанатних фрагментів становить приблизно 1:1;

(ii) товщина оболонки становить більше, ніж приблизно 10 нанометрів (нм), і менше, ніж приблизно 60 нм;

(iii) середній розмір мікрокапсул становить від приблизно 1 мкм до приблизно 25 мкм; і  
 (iv) масове відношення ядра до оболонки з полісечовини становить від приблизно 2 до приблизно 165; і

2) твердий водорозчинний полімерний стабілізатор, який містить від приблизно 5 г/кг до приблизно 250 г/кг полівінілового спирту від загальної маси композиції;

3) тверду емульгуючу або диспергуючу поверхнево-активну речовину, яка містить від приблизно 5 г/кг до приблизно 300 г/кг алкілполіглікозиду від загальної маси композиції;

4) інертний інгредієнт композиції, який містить від приблизно 50 г/кг до приблизно 150 г/кг Pergorak M від загальної маси композиції; і

5) інертний інгредієнт композиції, який містить від приблизно 40 г/кг до приблизно 80 г/кг лігносульфонату натрію від загальної маси композиції;

де мікрокапсула присутня в кількості від приблизно 300 г/кг до приблизно 900 г/кг від загальної маси композиції та

де тверда пестицидна композиція являє собою диспергований у воді порошок або дисперговану у воді гранулу.

Інший приклад стабільної твердої пестицидної композиції з великим дозуванням активного агента, яка містить легкоплавкий активний інгредієнт, включає:

1) мікрокапсулу, що має (a) нерозчинну у воді тонкостінну оболонку з полісечовини, яку одержують шляхом міжфазної реакції поліконденсації етилендіаміну й поліізоціанату RAPI® 27, і (b) ядро, що містить фтороксипір-мептил, де

(i) відношення амінових фрагментів до ізоціанатних фрагментів становить приблизно 1:1;

(ii) товщина оболонки становить більше, ніж приблизно 10 нанометрів (нм), і менше, ніж приблизно 60 нм;

(iii) середній розмір мікрокапсул становить від приблизно 1 мкм до приблизно 25 мкм; і

(iv) масове відношення ядра становить від приблизно 2 до приблизно 165; і

2) твердий водорозчинний полімерний стабілізатор, який містить від приблизно 5 г/кг до приблизно 250 г/кг полівінілового спирту від загальної маси композиції;

3) тверду емульгуючу або диспергуючу поверхнево-активну речовину, яка містить від приблизно 5 г/кг до приблизно 300 г/кг лігносульфонату натрію від загальної маси композиції;

де мікрокапсула присутня в кількості від приблизно 300 г/кг до приблизно 900 г/кг від загальної маси композиції та

де тверда пестицидна композиція являє собою диспергований у воді порошок або дисперговану у воді гранулу.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу тверда пестицидна композиція, що містить легкоплавкий активний інгредієнт, включає фтороксипір-мептил.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу тверда пестицидна композиція, що містить легкоплавкий активний інгредієнт, включає бенфлуралін, трифлуралін, пендиметалін або еталфлуралін.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу тверда пестицидна композиція, що містить легкоплавкий активний інгредієнт, включає цигалофоп, клодинафоп, дитіопір, феноксапроп, феноксапроп-Р, галоксифоп, галоксифоп-Р, хізалофоп або хізалофоп-Р і похідні або їх суміші.

У деяких варіантах здійснення даного винаходу тверда пестицидна композиція, що містить легкоплавкий активний інгредієнт, включає нітрапірин, міклобутаніл, хлорпірифос, хлорпірифос-метил або клоквінтосет-мексил.

В одному варіанті здійснення наведених у даному описі твердих композицій

(a) розчинний у воді поліаміновий мономер являє собою діамін, і маслорозчинним поліізоціанатним мономером є діізоціанат;

(b) низькоплавким активним інгредієнтом є фтороксипір-мептил, бенфлуралін, трифлуралін, еталфлуралін, цигалофоп, клодинафоп, дитіопір, феноксапроп, феноксапроп-Р, галоксифоп, галоксифоп-Р, хізалофоп або хізалофоп-Р або нітрапірин;

(c) оболонка з полісечовини має товщину від приблизно 20 нм до приблизно 40 нм;

(d) середній розмір мікрокапсул становить від приблизно 1 мкм до приблизно 20 мкм;

(e) масове відношення ядра до оболонки з полісечовини становить від приблизно 10 до приблизно 85;

(f) твердий водорозчинний полімерний стабілізатор являє собою полівінілові спирти або полівінілпіролідони;

(g) твердий водорозчинний полімерний стабілізатор присутній у кількості від приблизно 20 г/кг до приблизно 50 г/кг від загальної маси композиції;



(h) твердою емульгуючою або твердою диспергуючою поверхнево-активною речовиною є поверхнево-активна добавка APG, лігносульфонатна сіль, складний ефір сахарози з жирною кислотою або каприлатний складний ефір сахарози й діоктилсульфосукцинат натрію; і

тверда емульгуюча або тверда диспергуюча поверхнево-активна речовина присутня в кількості від приблизно 200 г/кг до приблизно 250 г/кг від загальної маси композиції.

В одному варіанті здійснення наведених у даному описі водних композицій

(а) водорозчинний поліаміновий мономер являє собою діамін, а маслорозчинним поліізоціанатним мономером є діізоціанат;

(b) низькоплавким активним інгредієнтом є бенфлуралін, еталфлуралін, трифлуралін, фтороксипір-мептил або нітрапирин;

(c) оболонка з полісечовини має товщину від приблизно 15 нм до приблизно 45 нм;

(d) середній розмір мікрокапсул становить від приблизно 15 мкм до приблизно 20 мкм;

(e) масове відношення ядра до оболонки з полісечовини становить від приблизно 50 до приблизно 110;

(f) низькоплавкий активний інгредієнт присутній у кількості від приблизно 400 г/л до приблизно 600 г/л;

(g) твердою емульгуючою або диспергуючою твердою поверхнево-активною речовиною є полівініловий спирт;

(h) тверда емульгуюча або тверда диспергуюча поверхнево-активна речовина присутня в кількості від приблизно 5 г/л до приблизно 15 г/л від загальної маси композиції; і

і де ядро містить не більше 3 % масляного розчинника від загальної маси ядра.

#### X. Приклади

Наведені варіанти здійснення даного винаходу й наступні приклади призначені для ілюстрації, а не для обмеження об'єму формули винаходу. Інші модифікації, застосування або комбінації, що стосуються наведених у даному описі композицій, будуть очевидні кваліфікованому фахівцеві в даній галузі техніки без відступу від суті й об'єму заявленого об'єкта винаходу.

Приклад 1. Одержання стабільних порошків з великим дозуванням фтороксипір-мептилу.

Порошки А і В:

Стабільну композицію сухого порошку з великим дозуванням фтороксипір-мептилу одержують розпилювальним сушінням мікроінкапсульованої емульсії типу масло-в-воді, яка наведена в даному описі. Масляну фазу емульсії типу масло-в-воді готують, розчиняючи 3,440 г поліізоціанату (PAPI® 27; The Dow Chemical Company, Midland, MI) в 67,303 г розплавленого технічного фтороксипір-мептилу (з температурою плавлення приблизно 58°C) при температурі 70°C. Водну фазу емульсії типу масло-в-воді готують, розчиняючи 17,301 г 20 %-ного водного розчину полівінілового спирту (PVA; Selvol® 205; Sekisui Specialty Chemicals America LLC, Dallas, TX) і 3,042 г 50 %-ного розчину алкілованого поліглюкозиду (APG) (Agnique® PG 9116; Cognis, Cincinnati, OH) в 60,846 г деіонізованої (DI) води при температурі 70°C. Масляну фазу повільно додають у водну фазу при перемішуванні в змішувачі Silverson з більшим зсувним зусиллям протягом 5-10 хвилин зі швидкістю обертання від приблизно 3000 до 5000 обертів на хвилину, й одержують тонкодисперсну емульсію суспендованих крапель масла з об'ємно-усередненим діаметром (d(0,5)), що приблизно дорівнює 2,5 мікрона (мкм). Водна емульсія містить 50,161 % мас. води, 2,278 % мас. PVA, 1,001 % мас. APG, 44,300 % мас. технічного фтороксипіру й 2,262 % мас. PAPI 27. Після того, як одержують необхідну кількість емульсії, у суміш протягом приблизно 2-3 хвилин при температурі 70°C додають по краплях 2,736 г 30 %-ного водного розчину етилендіаміну. Потім суміш обробляють при температурі 70°C протягом приблизно 1 години на змішувачі Silverson і одержують мікрокапсули з товщиною стінки капсули приблизно 25 нанометрів (нм). Мікроінкапсульовані краплі масла додатково стабілізують, додаючи додатково 39,744 г 20 %-ного водного розчину Selvol® 205 PVA до суспензії мікрокапсул. До суспензії мікрокапсул додають водний розчин 0,380 г 50 %-ного APG (Agnique® PG 9116), 5,704 г Pergopak® M (Albemarle Corp., Baton Rouge, LA), 9,612 г Polyfon® F (Meadwestvaco, Richmond, VA) і 233,607 г дистильованої води. Кінцеву водну суспензію мікрокапсул, що містять 22,5 % мас. твердих речовин, витримують при 70°C і сушать у розпилювальній сушарці (Buchi 290) при швидкості подачі 300 мл/година й температурі на вході/виході приблизно 135°C/80°C відповідно. Висушений порошок (порошок А) при повторному диспергуванні у воді утворює частинки з об'ємно-усередненим діаметром (d(0,5)), що дорівнює 4,8 мкм. Композиції порошку А і аналогічним чином отриманого зразка (порошку В), що містять внутрішню допоміжну речовину, наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

## Композиції порошоків із великим дозуванням фтороксипір-мептилу

Інгредієнти	Порошок А (% мас.)	Порошок В (із внутрішньою допоміжною речовиною <sup>1</sup> ; % мас.)
Фтороксипір-мептил (активний інгредієнт)	67,303	73,750
PAPI® 27	3,440	3,000
Етилендіамін (EDA)	0,821	0,720
PVA (Celvol® 205)	11,409	7,000
APG (Agnique® PG 9116)	1,711	12,0001
Pergopak® M	5,704	0,00
Polyfon® F	9,612	0,00
Morwet® D425	0,000	3,540

<sup>1</sup> Додаткова кількість Agnique® PG 9116, використовувана в цьому прикладі, порівняно з порошком А, служить як внутрішня допоміжна речовина

## Порошки С і D:

5 Стабільну композицію сухого порошку з великим дозуванням фтороксипір-мептилу одержують розпилювальним сушінням мікроінкапсульованої емульсії типу масло-в-воді, яка наведена в даному описі. Масляну фазу емульсії типу масло-в-воді готують, розчиняючи 3,452 г поліізоціанату (PAPI® 27; The Dow Chemical Company, Midland, MI) в 67,622 г розплавленого

10 технічного фтороксипір-мептилу (з температурою плавлення приблизно 58°C) при температурі 70°C. Водну фазу емульсії типу масло-в-воді готують, розчиняючи 18,5 г 20 %-ного водного розчину полівінілового спирту (PVA; Selvol® 205; Sekisui Specialty Chemicals America LLC, Dallas, TX), що містить 0,1 % мас. Proxel® GXL як біоцид й 69,667 г 35 %-ного розчину лігносульфонату натрію (Borresperse Na, Borregaard Lignotech, Sarpsborg, Norway) при

15 температурі 70°C. Масляну фазу повільно додають у водну фазу при перемішуванні в змішувачі Silverson з більшим зсувним зусиллям протягом 5-10 хвилин зі швидкістю приблизно 5000 об./хв. і одержують тонкодисперсну емульсію суспендованих крапель масла з об'ємно-усередненим діаметром ( $d(0,5)$ ), що приблизно дорівнює 2,5 мікрона (мкм). Водна емульсія містить 37,727 % мас. води, 2,323 % мас. PVA, 15,310 % мас. лігносульфонату натрію, 0,012 % мас. Proxel GXL, 42,460 % мас. технічного фтороксипіру й 2,168 % мас. PAPI 27. Після того, як одержують необхідний об'єм емульсії, у суміш протягом приблизно 30 сек. при температурі 70°C

20 додають по краплях при перемішуванні в змішувачі Silverson 2,746 г 30 %-ного водного розчину етилендіаміну. Потім суміш залежно від розміру порції обробляють при температурі 70°C протягом від приблизно 1 до 2,5 годин в змішувачі Silverson і одержують мікрокапсули з товщиною стінки капсули приблизно 25 нанометрів (нм). До суспензії мікрокапсул додають 237,994 г деіонізованої води й одержують кінцеву водну суспензію мікрокапсул, що містить 25 %

25 мас. твердих речовин. Водну суспензію мікрокапсул витримують при 70°C і сушать у розпилювальній сушарці (Buchi 290) при швидкості подачі 300 мл/година й температурі на вході/виході приблизно 135°C/80°C відповідно. Висушений порошок (порошок С) при повторному диспергуванні у воді утворює частинки з об'ємно-усередненим діаметром ( $d(0,5)$ ), що дорівнює приблизно 3-5 мкм.

30 Аналогічним чином готують іншу композицію сухого порошку, додаючи сульфат амонію до отриманої вище суспензії мікрокапсул перед подачею її в розпилювальну сушарку, і одержують порошок D (таблиця 2). Порошок D при повторному диспергуванні у воді утворює частинки з об'ємно-усередненим діаметром ( $d(0,5)$ ), що дорівнює приблизно 3-5 мкм.

35 Композиції, наведені в таблиці 2, також одержують у більшому масштабі з використанням проточного гомогенізатора для створення емульсії й проточного статичного змішувача для додавання етилендіаміну. Швидкість насадки гомогенізатора (IKA Magic) з використанням грубого, середнього, тонкого поєднання ротор-статор становить 21-24 м/с при швидкості подачі рідини приблизно 800 г/хв. Розпилювальне сушіння проводять у більшому масштабі за допомогою розпилювальної сушарки Niro Mobile Minor при швидкості подачі рідини приблизно

40 40 г/хв. і температурі на вході/виході 135°C і 75°C відповідно.

Таблиця 2

## Композиції порошоків із великим дозуванням фтороксипір-мептилу

Інгредієнти	Порошок С (% мас.)	Порошок D (% мас.)
Фтороксипір-мептил (активний інгредієнт)	67,622	59,52
PAPI® 27	3,452	3,04
Етилендіамін (EDA)	0,824	0,73
PVA (Celvol® 205)	3,7	3,26
Borresperse Na	24,383	21,46
Proxel GXL	0,019	0,016
Сульфат амонію	0,000	11,98

Приклад 2. Одержання композицій з великим дозуванням бенфлураліну

А: Одержання водних суспензій капсул, що містять велике дозування бенфлураліну.

- Безперервний процес: Використовуючи інгредієнти й кількості, наведені в таблиці 3, одержують водну суспензію капсул, що містять бенфлуралін. Готують водну фазу, яка містить 1,25 % мас. полівінілового спирту (Selvol 205) і 8 % мас. ацетату натрію, і витримують при температурі 80°C. Розплавлений технічний бенфлуралін поєднують у протоці із сумішшю поліізоціанату (PAPI 27; Dow Chemical) і Aromatic 150ND, одержуючи масляну фазу, температуру якої підтримують на рівні 80°C у міру того, як її разом з отриманою вище водною фазою безупинно додають у роторно-статорний гомогенізатор (швидкість насадки - 10-15 м/с), і одержують необхідні розмір 17 мкм (d(0,5)) крапель масла в отриманій емульсії, яку обробляють у протоці 10 %-ним розчином етилендіаміну у воді, у міру того, як суміш за допомогою насоса витягають із гомогенізатора, одержуючи капсули з полісечовини розміром 17,7 мкм (d(0,5)) з товщиною стінок 35 нм, що визначають за допомогою приладу Malvern Mastersizer 2000. Суміш залишають перемішуватися й охолоджують до кімнатної температури, одержуючи суспензію капсул А. Після того, як суспензія капсул А охолоджується до кімнатної температури, додають водний розчин реологічного регулятора у вигляді смоли ксантану (Kelzan S; 3 % мас. у воді) і смектитної глини (Veegum K; 5 % мас. у воді), використовуючи змішувач IKA Eurostar Power Cont-Visc з 1,6" диспергуючою лопаткою. Нарешті, вводять додаткову кількість води й Proxel GXL, щоб довести кінцеву концентрацію бенфлураліну в отриманій суспензії капсул до 480 г/л (зразок 27). Аналогічним чином готують також зразок 28.

Таблиця 3

Композиція водних суспензій капсул, що містять бенфлуралін, які одержують у безперервному процесі				
	27		28	
Компонент	г/л	% мас.	г/л	% мас.
Бенфлуралін	480,00	41,45	480,00	41,58
Технічні домішки	20,00	1,73	20,00	1,73
Aromatic 150ND	5,05	0,44	55,56	4,81
PAPI 27	5,07	0,44	5,59	0,48
EDA	1,22	0,11	1,34	0,12
Celvol 205	5,74	0,50	6,31	0,55
Вигум	2,30	0,20	2,53	0,22
Kelzan S	0,46	0,04	0,51	0,04
Proxel GXL	0,09	0,01	0,10	0,01
Ацетат натрію	36,73	3,17	40,40	3,50
Вода	601,43	51,93	542,13	46,96
Усього	1158,08	100,00	1154,47	100,00

- Порційна обробка: 3 використанням методу порційної обробки, як описано нижче, одержують водні суспензії капсул 67, 87 і 95, що містять бенфлуралін.

Одержання зразка 87: Стабільну рідку композицію, що містить велике дозування бенфлураліну, одержують шляхом мікроінкапсулювання емульсії типу масло-в-воді, як зазначено в даному описі. Масляну фазу емульсії типу масло-в-воді готують, розчиняючи 1,5 г поліізоціанату (PAPI® 27; The Dow Chemical Company, Midland, MI) у суміші 118,6 г розплавленого технічного бенфлураліну (з температурою плавлення приблизно 65°C) і 29,6 г Aromatic 150ND при температурі 70°C. Водну фазу емульсії типу масло-в-воді готують, розчиняючи 22 г ацетату натрію (Sigma Aldrich) в 150 г 3 %-ного водного розчину полівінілового спирту (PVA; Selvol® 205; Sekisui Specialty Chemicals America LLC, Dallas, TX) при 70°C. Водну фазу повільно додають у масляну фазу при перемішуванні в змішувачі Silverson з високим зусиллям зсуву протягом 2-3 хвилин зі швидкістю приблизно 7500 об./хв. і одержують тонкодисперсну емульсію суспендованих крапель масла з об'ємно-усередненим діаметром ( $d(0,5)$ ), що дорівнює приблизно 18 мкм. Водна емульсія містить 48,1 % мас. води, 1,3 % мас. PVA, 6,5 % мас. ацетату натрію, 33,14 % мас. технічного бенфлураліну й 0,43 % мас. PAPI 27. Як тільки одержують емульсію з необхідним розміром крапель, емульсії дають охолонути до кімнатної температури, а потім у суміш протягом приблизно 1-2 хв. додають по краплях 3,6 г 10 %-ного водного розчину етилендіаміну. Потім суміш обробляють при кімнатній температурі (25°C) протягом приблизно 1 години за допомогою змішувача IKA Eurostar Power Cont-Visc при низькій швидкості зсуву, щоб одержати мікрокапсули з товщиною стінки капсули приблизно 35 нанометрів (нм). Мікроінкапсульовані краплі масла додатково стабілізують, додаючи до суспензії мікрокапсул додатково 15 г 5 %-ного водного розчину Veegum K® і 3 г 3 %-ного водного розчину Kelzan S®, і одержують суспензію капсул 87. Композиції суспензії капсул 87 і аналогічно отриманого зразка (суспензія капсул 67) наведено в таблиці 4.

Одержання зразка 95: Стабільну рідку композицію, яка містить велике дозування бенфлураліну, одержують шляхом мікроінкапсулювання емульсії типу масло-в-воді, як зазначено в даному описі. Масляну фазу емульсії типу масло-в-воді готують, розчиняючи 3,6 г поліізоціанату (PAPI® 27; The Dow Chemical Company, Midland, MI) у суміші 118,0 г розплавленого технічного бенфлураліну (з температурою плавлення приблизно 65°C) і 34,0 г ізобутилсаліцилату при температурі 70°C. Водну фазу емульсії типу масло-в-воді одержують, приготувавши 150 г 3 %-ного водного розчину полівінілового спирту (PVA; Selvol® 205; Sekisui Specialty Chemicals America LLC, Dallas, TX) при 70°C. Водну фазу повільно додають у масляну фазу при перемішуванні в змішувачі Silverson з високим зусиллям зсуву протягом 2-3 хвилин зі швидкістю від приблизно 8500 до 9500 об./хв. і одержують тонкодисперсну емульсію суспендованих крапель масла з об'ємно-усередненим діаметром ( $d(0,5)$ ), що дорівнює приблизно 8 мкм. Як тільки одержують емульсію з необхідним розміром крапель, емульсії дають охолонути до кімнатної температури, а потім у суміш протягом приблизно 1-2 хв. додають по краплях 7,6 г 10 %-ного водного розчину етилендіаміну. Потім у суміш по краплях протягом 2-3 хв. додають 50 г 30 %-ного водного розчину хлориду натрію. Суміш обробляють при кімнатній температурі (25°C) протягом приблизно 1 години за допомогою змішувача IKA Eurostar Power Cont-Visc при низькій швидкості зсуву, щоб одержати мікрокапсули з товщиною стінки капсули приблизно 35 нанометрів (нм). Мікроінкапсульовані краплі масла додатково стабілізують, додаючи до суспензії мікрокапсул додатково 15 г 5 %-ного водного розчину Veegum K® і 3 г 3 %-ного водного розчину Kelzan S®, і одержують суспензію капсул 95. Склад суспензії капсул 95 наведено в таблиці 4, а розміри мікрокапсул, що містяться в зразках 67, 87 і 95, зазначено в таблиці 5.

Таблиця 4

Процентний склад суспензій капсул,  
які містять велике дозування бенфлураліну, які одержують у порційному процесі

Компонент	Ідентифікація суспензії капсул		
	87	67	95
Бенфлуралін	33,14	33,87	29,74
Технічні домішки	1,38	1,43	1,23
Aromatic 150ND	8,63	8,81	0
Ізобутилсаліцилат	0,00	0	8,92
PAPI 27	0,43	0,68	0,94
EDA	0,10	1,62	1,99
Celvol 205	1,31	1,34	1,18

Таблиця 4

Процентний склад суспензій капсул,  
які містять велике дозування бенфлураліну, які одержують у порційному процесі

Компонент	Ідентифікація суспензії капсул		
Вигум	0,22	0,22	0,2
Kelzan S	0,03	0	0,02
Ацетат натрію	6,54	0	0
Хлорид натрію	0,00	4,46	3,94
Proxel GXL	0,11	0,01	0,01
Вода	48,12	47,55	51,83

Таблиця 5

Розміри водних мікрокапсул, що містять бенфлуралін, які одержують у порційному процесі

Зразок	Розмір капсул (мкм)	Товщина стінки (нм)
67	12,1	35
87	17,6	35
95	8,4	35

Тестування стійкості при зберіганні суспензій капсул, що містять бенфлуралін.

- 5 Сійкість при зберіганні зразків 67, 87 і 95 суспензії капсул з бенфлураліном досліджують, піддаючи їх впливу в умовах заморожування/відтавання (F/T) протягом 2 тижнів, при цьому температуру циклюють від приблизно -10°C до приблизно 40°C кожні 24 години. Після зберігання (2 тижні F/T) сійкість зразка оцінюють, визначаючи розподіл частинок за розмірами і порівнюючи його з початковими значеннями, як зазначено в таблиці 6. Як зазначено в таблиці 7, суспензію капсул, які містять бенфлуралін, зразка 27 (одержують у безперервному процесі)
- 10 зберігають в умовах декількох різних температур, і вони демонструють хорошу сійкість. У таблиці 7A наведена маса твердих речовин, отриманих зі зразків 27 і 28, які були зібрані після пропущення їх через аналізатор Wet Sieve-No. 200 (75 мікронів).

Таблиця 6

Дослідження сійкості при зберіганні водних мікрокапсул,  
отриманих безперервним способом, шляхом контролю зміни розміру частинок

Зразок	Розмір частинок (мкм)		
	Умови зберігання	d(0,5)	d(0,9)
67	вихідні	12,1	19
	2 тижні F/T	18,3	44,9
87	вихідні	17,6	27,2
	2 тижні F/T	17,7	27,3
95	вихідні	8,4	14,2
	2 тижні F/T	13,6	55,1

Таблиця 7

Дослідження стійкості при зберіганні водної суспензії капсул зразка 27  
і зразка 28, отриманих безперервним способом, шляхом контролю зміни розміру частинок

Умови зберігання	Розмір частинок (мкм)			
	27		28	
	d(0,5)	d(0,9)	d(0,5)	d(0,9)
Вихідні	17,7	27,2	17,3	26,7
2 тижні 40°C	17,8	30,2	16,9	26,1
2 тижні F/T	18,3	31,4	20,3	43,8
4 тижні 40°C	17,6	27,1	16,9	26,1
8 тижнів 40°C	17,6	27,1	17	26,2
18 тижнів 40°C	17,4	26,9	17	26,3

Таблиця 7А

Масовий відсоток твердих речовин  
зі зразків 27 і 28, які збирають на Wet Sieve-No. 200 (75 мікронів)

Умови зберігання	27	28
2 тижні 40°C	0,000 %	0,000 %
2 тижні F/T	0,010 %	1,070 %
4 тижні 40°C	0,010 %	0,010 %
8 тижнів 40°C	0,016 %	0,020 %

В: Одержання методом розпилювального сушіння стабільних порошків, що містять бенфлуралін.

Наступну методику використовують для одержання композицій, наведених у таблиці 8. Зразок суспензії капсул А (бенфлуралін CS) поміщають у скляну склянку ємністю 150 мл і потім додають воду, Celvol 205, Borresperse Na і допоміжний агент, використовуваний при проведенні технологічного процесу (Pergopak M або Morwet D-425, де це необхідно). Кожний зразок, що містить приблизно 25 % мас. твердих речовин, готують за допомогою змішувача IKA Eurostar 6000 з подрібнювальною лопаткою 1", що обертається зі швидкістю 1200 об./хв. Кожний розчин ретельно перемішують (5-10 хв.), а потім сушать розпиленням. Розпилювальну сушарку Buchi В-290 запускають у режимі замкненого циклу, при цьому для подачі газоподібного азоту, а не повітря, у системі замість використання негативного тиску використовують позитивний тиск для того, щоб пропустити газоподібний азот через систему. Крім того, газоподібний азот уводять у систему через форсунку як розпилюючий газ і подають на вхідний отвір нагнітального вентилятора таким чином, щоб загальний вміст кисню при роботі системи в повному об'ємі становив приблизно 3,8 %. Перистальтичний насос використовують для доставки зразка рідкого бенфлураліну CS у розпилювальну сушарку. Температура на вході/виході розпилювальної сушарки дорівнює 100°C/40°C для зразка 1А і 105-110°C/46-52°C для зразків 1В-1Е. Після того, як кожний зразок висушують розпиленням, сухий порошок збирають, а розмір частинок визначають за допомогою аналізатора Malvern Master Sizer 2000. Розміри частинок зразків, отриманих розпилювальним сушінням, можна знайти нижче в таблиці 9 разом із розміром частинок композиції бенфлураліну CS, яку використовують для одержання кожного зразка. Наведені в таблиці 9 дані показують, що кожний висушений розпиленням порошок при додаванні у воду дозволяє одержати частинки, які мають той же розмір, що й у вихідній суспензії капсул.

Таблиця 8

Склад отриманих розпилювальним сушінням порошків, що містять бенфлуралін

Компонент	1A	1B	1C	1D	1E
Технічний бенфлуралін	67,00 %	72,11 %	79,29 %	67,68 %	67,23 %
Aromatic 150ND	7,45 %	8,02 %	8,82 %	7,53 %	7,48 %
PAPI 27	0,75 %	0,81 %	0,89 %	0,76 %	0,75 %
EDA	0,17 %	0,19 %	0,21 %	0,18 %	0,17 %
Celvol 205	13,27 %	6,33 %	3,48 %	12,45 %	9,91 %
Ацетат натрію	5,41 %	5,82 %	6,40 %	5,47 %	5,43 %
Proxel GXL	0,08 %	0,04 %	0,03 %	0,07 %	0,06 %
Agrimer 30	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %
Borresperse NA	5,87 %	6,69 %	0,88 %	0,00 %	2,92 %
Morwet D-425	0,00 %	0,00 %	0,00 %	5,87 %	0,00 %
Pergopak M	0,00 %	0,00 %	0,00 %	0,00 %	6,05 %
Усього	100,00 %	100,00 %	100,00 %	100,00 %	100,00 %

Таблиця 9

Аналіз розміру частинок, отриманих розпилювальним сушінням порошків, що містять бенфлуралін, після повторного диспергування у воді

Ідентифікація зразка	Розмір частинок (мкм)	
	d(0,5)	d(0,9)
Суспензія капсул А	17,2	26,6
1A	17	27,5
1B	18,5	37,2
1C	17,2	29,2
1D	16,9	27,7
1E	17,4	35,2

Розрахунки для визначення товщини стінки оболонки мікрокапсули

- 5 Товщину стінки мікрокапсули можна визначити з використанням методики, відомої фахівцям у даній галузі техніки. В одному варіанті здійснення даного винаходу товщину стінки оболонки визначають, як викладено нижче. Розрахунок кількості компонентів стінки капсули, необхідних для досягнення необхідної товщини стінки, оснований на геометричній формулі, що пов'язує об'єм сфери з її радіусом. Якщо для визначення морфології ядро-оболонка припустити, що ядро складається з компонентів (гербіцидів і гербіцидних антидотів), які не утворюють оболонку, не розчиняються у воді, а стінка оболонки складається зі здатних полімеризуватися речовин (масло- і водорозчинних мономерів), то рівняння (1) пов'язує відношення об'єму ядра ( $V_c$ ) і об'єму ядра плюс об'єм оболонки ( $V_s$ ) з відповідним їм радіусом, де  $r_s$  позначає радіус капсули, зокрема оболонки, а  $l_s$  позначає товщину оболонки.

$$\frac{V_c + V_s}{V_c} = \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 \quad (1)$$

Розв'язуючи рівняння (1) для об'єму оболонки, одержують

$$V_s = V_c \left( \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (2)$$

Підставляючи маси ( $m_i$ ) і густини ( $d_i$ ) замість відносних об'ємів ( $m_s/d_s=V_s$ , а  $m_c/d_c=V_c$ , де підрядковий індекс s або c стосується оболонки або ядра відповідно) і розв'язуючи рівняння для маси оболонки, одержують:

$$m_s = m_c \frac{d_s}{d_c} \left( \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (3)$$

Для того, щоб спростити розрахунки й прямо використовувати відносні маси ядра капсули й компонентів оболонки, приймають, що відношення густин  $d_s/d_c$  приблизно дорівнює одиниці, і одержують наступне рівняння (4).

$$m_s \approx m_c \left( \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (4)$$

Виконавши заміни  $m_c = m_o - m_{OSM}$ ,  $m_s = m_o + (f_{WSM/OSM})m_{OSM} - m_c f_{WSM/OSM} = m_{WSM}/m_{OSM}$  (відношення водорозчинного мономера до маслорозчинного мономера), де  $m_o$  являє собою загальну масу масляних компонентів (гербіцид, гербіцидний антидот і маслорозчинний мономер),  $m_{OSM}$  позначає масу маслорозчинного мономера, а  $m_{WSM}$  позначає масу водорозчинного мономера, і, розв'язуючи рівняння для  $m_{OSM}$ , одержують:

$$m_{OSM} = \frac{m_o \left( \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right)}{f_{WSM/OSM} + \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3} \quad (5)$$

Для визначення  $m_{OSM}$  у розрахунках за замовчуванням використовують усю кількість  $m_{WSM}$ .

Приклад 2. Використання описаних композицій для боротьби з бур'янистими рослинами.

Використання висушених розпиленням порошків, що містять фтороксипір-метил, для боротьби з бур'янистими рослинами.

Методи випробувань із використанням післясходового парника.

Як ґрунтовий субстрат для цього тесту використовують ґрунтову суміш на основі торфу, Metro-mix 360 (виробник Sun Gro Horticulture Canada CM Ltd.). Metro-mix 360 являє собою субстрат для вирощування рослин, який включає канадський сфагновий торф, грубий перліт, кору ясеня, початкову наважку поживної речовини (з гіпсом), повільнодіючий азот і доломітовий вапняк. Кілька насінин кожного виду висаджують у квадратні горщики розміром 10 см і поливають шляхом верхнього розбризкування два рази на день. Рослинний матеріал розмножують у парниковій зоні E2 при постійній температурі від 18 до 20°C і відносній вологості від 50 до 60 %. Природне світло доповнюють 1000-ватними метало-галогеновими верхніми світильниками із середньою освітленістю 500 мікроейнштейнів на квадратний метр у секунду ( $\text{мкМЕ} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) фотосинтетично активного випромінювання (PAR). Світловий день становить 16 год. Рослинний матеріал поливають шляхом верхнього розприскування до початку обробки і шляхом підґрунтового зрошення після проведення обробки. Обробку проводять за допомогою машини для знищення бур'янистих рослин, яка виготовляється компанією Allen Machine Works, розташованою у будинку 306, в кімнаті E1-483. У розпилювачі використовують 8003E, тиск у розпилювачі 262 кПа і швидкість 2,0 миль/год. з нормою обробки 187 л/га. Висота насадки складає 46 см вище крони рослин. Стадії росту різних видів бур'янистих рослин становлять від 2 до 6 листків і наведені нижче за видами. Норми внесення становлять 0, 8,8, 17,5, 35, 70 і 140 гал/га. Обробки повторюють 3 рази. Після обробки рослини повертають у теплицю і зрошують підґрунтового протягом всього експерименту. Рослинний матеріал підживлюють двічі на тиждень розчином добрива Хоагленда, який легко доступний у теплицях. Процент візуальної оцінки пошкодження роблять за шкалою від 0 до 100 % порівняно з контрольними рослинами, які не були піддані обробці (де 0 відповідає відсутності пошкоджень, а 100 відповідає повній загибелі рослини).



Таблиця 10

Інформаційна таблиця для видів рослин,  
використаних для проведення тестів з описаними композиціями

Звичайна назва	Наукова назва	Bayer код	Стадія росту в момент застосування
підмаренник	Galium aparine	GALAP	від 3 до 4 листків
мокриця	Stellaria media	STEME	від 4 до 6 листків
спориш виткий	Polygonum convolvulus	POLCO	від 2 до 4 листків
кохія	Kochia scoparia	KCHSC	від 2 до 4 листків
соя	Glycine max	GLXMA	від 1 до 2 трилистих

Таблиця 11

Відсоток знищення бур'янистих рослин з використанням  
водних аерозольних розчинів, приготовлених тільки з порошку А і з додаванням  
у бакову суміш допоміжної речовини Agral 90, через 21 день після застосування

Випробу- ваний зразок	Agral 901	Норма внесення (rai/ra)	% знищення STEME	% знищення GALAP	% знищення POLCO	% знищення GLXMA
Порошок А	відсутній	8,8	25	23	NT <sup>2</sup>	1
Порошок А	відсутній	17,5	18	30	25	10
Порошок А	відсутній	35	20	52	73	5
Порошок А	відсутній	70	45	75	88	43
Порошок А	відсутній	140	90	NT <sup>2</sup>	NT <sup>2</sup>	63
Порошок А	0,25 %	8,8	47	43	NT	5
Порошок А	0,25 %	17,5	91	82	100	43
Порошок А	0,25 %	35	93	94	100	73
Порошок А	0,25 %	70	98	99	100	83
Порошок А	0,25 %	140	100	NT <sup>2</sup>	NT <sup>2</sup>	97

<sup>1</sup> Agral 90 являє собою допоміжну поверхнево-активну речовину, яка постачається компанією Norac Concepts Inc.

<sup>2</sup> NT - не досліджувався

Таблиця 12

Відсоток знищення бур'янистих рослин з використанням  
водних аерозольних розчинів, приготовлених тільки з порошку В і з додаванням  
у бакову суміш допоміжної речовини Agral 90, через 21 день після застосування

Випробу-ваний зразок	Agral 901	Норма внесення (rai/ra)	% знищення STEME	% знищення GALAP	% знищення POLCO	% знищення GLXMA
Порошок В	відсутній	8,8	10	72	40	50
Порошок В	відсутній	17,5	15	83	67	62
Порошок В	відсутній	35	22	91	78	69
Порошок В	відсутній	70	46	96	83	78
Порошок В	відсутній	140	76	100	98	92
Порошок В	0,25 %	8,8	12	75	63	60
Порошок В	0,25 %	17,5	18	86	72	70
Порошок В	0,25 %	35	41	91	83	82
Порошок В	0,25 %	70	67	97	93	90

Таблиця 12

Відсоток знищення бур'янистих рослин з використанням водних аерозольних розчинів, приготовлених тільки з порошку В і з додаванням у бакову суміш допоміжної речовини Agral 90, через 21 день після застосування

Випробу-ваний зразок	Agral 901	Норма внесення (га/га)	% знищення STEME	% знищення GALAP	% знищення POLCO	% знищення GLXMA
Порошок В	0,25 %	140	84	100	98	97

<sup>1</sup> Agral 90 являє собою допоміжну поверхнево-активну речовину, що постачається компанією Norac Concepts Inc.

Застосування водних суспензій капсул, що містять бенфлуралін, для боротьби з бур'янистими рослинами.

Випробування з використанням передпосівних методів обробки в парнику.

5 Обробка ґрунту: Для кожної обробки використовують по чотири 5-дюймові горщики, які містять супіщаний ґрунт "Mooresville". Використовують ручний розпилювач (сопло: 8003E) для нанесення розчинів на 18 кг ґрунту в бетономішалці з нормою розпилення 300 мл на одну обробку.

10 Посадка: Після обробки ґрунт поміщають в 16 5-дюймових горщиків і ґрунт злегка ущільнюють. Зразок обробленого ґрунту резервують як покривний ґрунт після посадки. До проведення обробки насіння відраховують або відміряють черпачками для насіння у флакони. Насіння висаджують в оброблений ґрунт і прикривають відповідною кількістю обробленого покривного ґрунту. Горщики тримають у теплиці, де підтримується температура 18°C, поливають шляхом верхнього зрошення в міру необхідності для підтримки прийнятного рівня вологості й проводять оцінку через зазначені інтервали після застосування. Відсоток візуальної оцінки пошкоджень проводять за шкалою від 0 до 100 % порівняно з контрольними рослинами, що не піддавалися обробці (де 0 відповідає відсутності пошкоджень, а 100 відповідає повній загибелі рослини).

Види рослин: (деякі посаджені спільно в одному горщику)

20	Звичайна назва	Код Bayer
	щириця колосиста/райграс багаторічний	AMARE/LOLPE
	пальчатка	DIGSA
	фіалки польові/лобода біла	VIOAR/CHEAL

25 Результати випробувань гербіцидів: На основі результатів парникового дослідження, наведених у таблиці 13, відзначають, що 17 мкм/35 нм (розмір капсули/товщина стінки) капсула (зразок 87) виявляє майже еквівалентну дію, що й композиція концентрату емульсії (EF-1533) бенфлураліну при нормі витрати 1440 га/га. Порівнюючи обидва набори біологічних даних (таблиця 13) і дані, що стосуються фізичної стійкості при зберіганні (таблиця 6), можна відзначити, що зразок 87 (35 нм товщини стінки капсули; 17,6 мкм середній розмір капсули) являє собою кращий склад із протестованих зразків і біологічно зіставний із композицією концентрату емульсії бенфлураліну (EF-1533).

30

Таблиця 13

Відсоток знищення бур'янистих рослин з використанням водних суспензій капсул, що містять бенфлуралін - які застосовують у вигляді спрею з нормою витрати 1440 г/га як передпосівну обробку в парнику, - через 21 день після застосування

Випробуваний зразок	% знищення AMARE	% знищення LOLPE	% знищення DIGSA	% знищення CHEAL
EF-1533 (EC) <sup>1</sup>	89	94	100	97
87	88	96	99	97
67	68	66	93	86
95	69	89	86	96

<sup>1</sup>EF-1533 являє собою комерційну композицію концентрату емульсії (EC), яка містить 180 г/л бенфлураліну (не інкапсульований).

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 1. Стабільна тверда пестицидна композиція, яка містить:
  - 1) мікрокапсулу, що включає (а) нерозчинну у воді тонкостінну оболонку з полісечовини, яку одержують за міжфазною реакцією поліконденсації водорозчинного поліамінового мономера й маслорозчинного поліізоціанатного мономера, і (b) ядро, що включає низькоплавкий активний інгредієнт, де
    - 10 (i) відношення амінових фрагментів до ізоціанатних фрагментів дорівнює 1:1;
    - (ii) товщина оболонки з полісечовини становить більше ніж 10 нм і менше ніж 60 нм;
    - (iii) середній розмір мікрокапсули становить від 1 мкм до 25 мкм;
    - (iv) масове відношення ядра до оболонки з полісечовини становить від 2 до 165; і
    - (v) мікрокапсула присутня в кількості від 300 г/кг до 900 г/кг від загальної маси композиції;
  - 15 2) твердий водорозчинний полімерний стабілізатор, вибраний з групи, що включає полівінілові спирти, поліакрилати, поліетиленоксиди, полівінілпіролідони, алкіловані целюлози і їх співполімери, похідні і їх суміші, який є присутнім у кількості від 5 г/кг до 250 г/кг від загальної маси композиції; і
  - 20 3) здатну емульгуватися тверду або здатну диспергуватися тверду поверхнево-активну речовину, вибрану з групи, що складається з алкілполіглікозидів (APG), складних ефірів поліолів і жирних кислот, поліетоксильованих складних ефірів, поліетоксильованих спиртів, етоксильованих амінів, складних ефірів сорбітану з жирними кислотами, діалкілсульфосукцинатних солей, алкілсульфонатних солей, лігносульфонатних солей, ефіру сахарози з жирними кислотами і їх сумішей, яка присутня в кількості від 5 г/кг до 300 г/кг від загальної маси композиції.
  - 25 2. Композиція за п. 1, де водорозчинний поліаміновий мономер являє собою діамін, а маслорозчинний поліізоціанатний мономер являє собою діізоціанат.
  3. Композиція за п. 1, де легкоплавким активним інгредієнтом є фтороксипір-мептил, бенфлуралін, трифлуралін, еталфлуралін, цигалофоп, цигалофоп-бутил, клодинафоп, дитіопір,
   - 30 феноксапроп, феноксапроп-Р, галоксифоп, галоксифоп-Р, хізалофоп або хізалофоп-Р або нітрапірин.
  - 4. Композиція за п. 1, де оболонка з полісечовини має товщину від 20 нм до 40 нм.
  - 5. Композиція за п. 1, де середній розмір мікрокапсули становить від 1 мкм до 20 мкм.
  - 6. Композиція за п. 1, де масове відношення ядра до оболонки з полісечовини становить від 10
   - 35 до 85.
  - 7. Композиція за п. 1, де твердий водорозчинний полімерний стабілізатор являє собою полівінілові спирти або полівінілпіролідони.
  - 8. Композиція за п. 1, де твердий водорозчинний полімерний стабілізатор присутній у кількості від 20 г/кг до 50 г/кг від загальної маси композиції.
  - 40 9. Композиція за п. 1, де твердою емульгуючою або твердою диспергуючою поверхнево-активною речовиною є поверхнево-активна добавка APG, лігносульфонатна сіль, складний ефір сахарози з жирною кислотою або каприлатний складний ефір сахарози й діоктилсульфосукцинат натрію.

10. Композиція за п. 1, де тверда емульгуюча або тверда диспергуюча поверхнево-активна речовина присутня в кількості від 200 г/кг до 250 г/кг від загальної маси композиції.

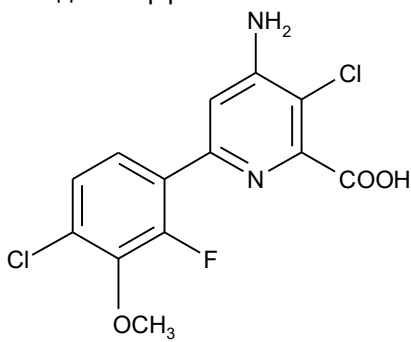
11. Композиція за п. 1, де

- (a) водорозчинний поліаміновий мономер являє собою діамін, а маслорозчинним поліізоціанатним мономером є діізоціанат;  
 (b) низькоплавким активним інгредієнтом є фтороксипір-мептил, бенфлуралін, трифлуралін, еталфлуралін, цигалофоп, цигалофоп-бутил, клодинафоп, дитіопір, феноксапроп, феноксапроп-Р, галоксифоп, галоксифоп-Р, хізалофоп або хізалофоп-Р або нітрапірин;  
 (c) оболонка з полісечовини має товщину від 20 нм до 40 нм;  
 (d) середній розмір мікрокапсули становить від 1 мкм до 20 мкм;  
 (e) масове відношення ядра до оболонки з полісечовини становить від 10 до 85;  
 (f) твердий водорозчинний полімерний стабілізатор являє собою полівінілові спирти або полівінілпіролідони;  
 (g) твердий водорозчинний полімерний стабілізатор присутній в кількості від 20 г/кг до 50 г/кг від загальної маси композиції;  
 (h) твердою емульгуючою або твердою диспергуючою поверхнево-активною речовиною є поверхнево-активна добавка APG, лігносульфонатна сіль, складний ефір сахарози з жирною кислотою або каприлатний складний ефір сахарози й діоктилсульфосукцинат натрію; і  
 (i) тверда емульгуюча або тверда диспергуюча поверхнево-активна речовина присутня в кількості від 200 г/кг до 250 г/кг від загальної маси композиції.

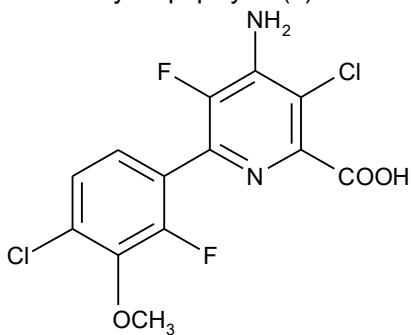
12. Композиція за п. 1, де зазначена композиція додатково містить один або кілька додаткових інертних інгредієнтів.

13. Композиція за п. 1, де зазначена композиція додатково містить один або кілька додаткових активних інгредієнтів.

14. Композиція за п. 13, де одним або декількома додатковими активними інгредієнтами є піроксулам, флорасулам, клохінтоцент мексил, сполука формули (I) або її C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіловий складний ефір:



або сполука формули (II) або її C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>алкіловий або C<sub>7</sub> C<sub>12</sub>арилалкіловий складний ефір



15. Стабільна водна пестицидна композиція, яка містить:

1) мікрокапсулу, що включає (a) нерозчинну у воді, тонкостінну оболонку з полісечовини, яку одержують за міжфазною реакцією поліконденсації водорозчинного поліамінового мономера й маслорозчинного поліізоціанатного мономера, і (b) ядро, що містить низькоплавкий активний інгредієнт, де

- (i) відношення аміновмісних фрагментів до ізоціанатних фрагментів дорівнює 1:1;  
 (ii) товщина оболонки з полісечовини становить більше ніж 20 нм і менше ніж 75 нм;  
 (iii) середній розмір мікрокапсули становить від 10 мкм до 25 мкм;  
 (iv) масове відношення ядра до оболонки з полісечовини становить від 2 до 165;  
 (v) низькоплавкий активний інгредієнт присутній у кількості від 200 г/л до 750 г/л;

(vi) ядро містить масляний розчинник у кількості не більше 5 % від загальної маси ядра; і  
2) здатну емульгуватися тверду або здатну диспергуватися тверду поверхнево-активну речовину, яка присутня в кількості від 5 г/л до 150 г/л від загальної маси композиції.

16. Композиція за п. 15, де водорозчинний аміновий мономер являє собою діамін, а маслорозчинний поліізоціанатний мономер являє собою діізоціанат.

17. Композиція за п. 15, де легкоплавким активним інгредієнтом є бенфлуралін, еталфлуралін, трифлуралін, фтороксипір-мептил або нітрапірин.

18. Композиція за п. 15, де середній розмір мікрокапсули становить від 15 мкм до 20 мкм.

19. Композиція за п. 15, де масове відношення ядра до оболонки з полісечовини становить від 50 до 110.

20. Композиція за п. 15, де легкоплавкий активний інгредієнт присутній у кількості від 400 г/л до 600 г/л.

21. Композиція за п. 15, де тверда емульгуюча або тверда диспергуюча поверхнево-активна речовина являє собою полівініловий спирт.

22. Композиція за п. 15, де тверда емульгуюча або тверда диспергуюча поверхнево-активна речовина присутня в кількості від 5 г/л до 15 г/л від загальної маси композиції.

23. Композиція за п. 15, де ядро містить не більше ніж 3 % масляного розчинника від загальної маси ядра.

24. Композиція за п. 15, де

20 (a) водорозчинний поліаміновий мономер являє собою діамін, а маслорозчинним поліізоціанатним мономером є діізоціанат;

(b) низькоплавким активним інгредієнтом є бенфлуралін, еталфлуралін, трифлуралін, фтороксипір-мептил або нітрапірин;

(d) середній розмір мікрокапсули становить від 15 мкм до 20 мкм;

25 (e) масове відношення ядра до оболонки з полісечовини становить від 50 до 110;

(f) низькоплавкий активний інгредієнт присутній у кількості від 400 г/л до 600 г/л;

(g) тверда емульгуюча або тверда диспергуюча поверхнево-активна речовина являє собою полівініловий спирт;

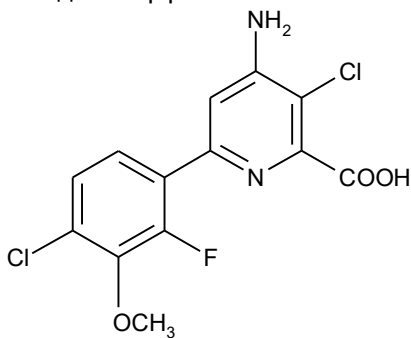
30 (h) тверда емульгуюча або тверда диспергуюча поверхнево-активна речовина присутня в кількості від 5 г/л до 15 г/л від загальної маси композиції; і

(i) де ядро містить не більше 3 % масляного розчинника від загальної маси ядра.

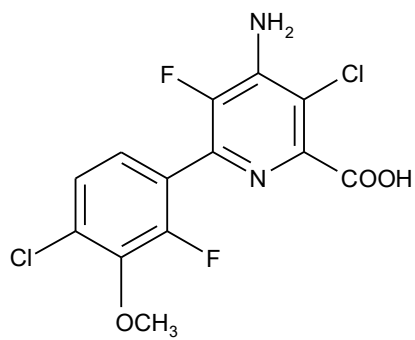
25. Композиція за п. 15, де зазначена композиція додатково містить один або кілька додаткових інертних інгредієнтів.

35 26. Композиція за п. 15, де зазначена композиція додатково містить один або кілька додаткових активних інгредієнтів.

27. Композиція за п. 26, де одним або декількома додатковими активними інгредієнтами є піроксулам, флорасулам, клохінтоцент мексил, сполука формули (I) або її C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>алкіловий складний ефір:



40 або сполука формули (II) або її C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>алкіловий або C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>арилалкіловий складний ефір:



. II

---

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601