УКРАЇНА

(19) UA (11) 120655 (13) C2

(51) МПК (2019.01)
A01N 25/28 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)
A01N 33/18 (2006.01)
A01P 13/00

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **a 2018 00481**

(22) Дата подання заявки: **08.06.2016**

(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: **10.01.2020**

(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **15172817.7, 15184367.9**

(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: **19.06.2015, 09.09.2015**

(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: **EP, EP**

(41) Публікація відомостей про заявку: **26.03.2018, Бюл.№ 6**

(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.01.2020, Бюл.№ 1**

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору PCT **PCT/EP2016/062985, 08.06.2016**

(72) Винахідник(и):
Кольб Клаус (DE),
Грегорі Вольфганг (DE),
Штайнбреннер Ульріх (DE),
Парра Рападо Ліліана (DE)

(73) Власник(и):
БАСФ СЕ,
Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany (DE)

(74) Представник:
Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
US2007238615, A1, 11.10.2007
US2014200141, A1, 17.07.2014
US5925595, A, 20.07.1999

UA 120655 C2

(54) ПЕНДИМЕТАЛІНОВІ МІКРОКАПСУЛИ З ОБОЛОНКОЮ, ВИГОТОВЛЕНОЮ З ТЕТРАМЕТИЛКСИЛІЛЕНДІІЗОЦІАНАТУ І ПОЛІАМІНУ ЩОНАЙМЕНШЕ З ТРЬОМА АМІНОГРУПАМИ

(57) Реферат:

Даний винахід належить до композиції, що включає мікрокапсули, які включають полісечовинну оболонку і ядро, при цьому ядро містить пендиметалін і оболонка містить продукт полімеризації тетраметилксилілен діізоціанату і поліаміну щонайменше з трьома аміногрупами, і де продукт полімеризації містить менше ніж 5 мас. % додаткових ізоціанатних мономерів у полімеризованій формі, у перерахунку на масу тетраметилксилілену діізоціанату; способу одержання композиції, що включає етапи контактування води, пендиметаліну, тетраметилксилілен діізоціанату, і поліаміну; і до способу боротьби з ростом небажаних рослин, у якому забезпечують дію композиції на ґрунт і/або на небажані рослини, і/або на культурні рослини, і/або на їхнє середовище існування.

Даний винахід належить до композиції, що включає мікрокапсули, які включають полісечовинну оболонку і ядро, при цьому ядро містить пендиметалін і оболонка містить продукт полімеризації тетраметилксилілен діізоціанату, і поліаміну, щонайменше, з трьома аміногрупам, і в якій продукт полімеризації містить менше, ніж 5 мас. % додаткових ізоціанатних мономерів у полімеризованій формі, у перерахунку на масу тетраметилксилілен діізоціанату; спосіб одержання композиції, що включає етапи контактування води, пендиметаліну, тетраметилксилілен діізоціанату і поліаміну; і до способу боротьби з ростом небажаних рослин, у якому забезпечують дію композиції на культурні рослини, які захищають від відповідних шкідників, на ґрунт і/або на небажані рослини і/або на культурні рослини і/або на їхнє середовище існування. Даний винахід містить комбінацію кращих якостей з іншими переважними якостями.

Пендиметалін є відомим гербіцидом, який зазвичай застосовують для нанесення перед сходженням і після сходження, щоб боротися з небажаними бур'янами. Він також відомий як 3,4-диметил-2,6-динітро-N-пентан-3-іл-анілін CAS No. 40487-42-1. Агрохімічний препарат пендиметаліну є особливим завданням, оскільки цей гербіцид має дуже незвичайну комбінацію властивостей: точка плавлення є низкою (55-57 °C), тиск насиченого пари є високим (близько 2 мПа при 25 °C), він легко розкладає під дією світла, і на поверхні він забарвлює будь-яке сільськогосподарське устаткування і шкіру, які вступили в контакт із пендиметаліном. Наприклад, суспензійні концентрати пендиметаліну повинні обережно піддавати баковому змішуванню з розчинником, на якому ґрунтуються емульсійні концентрати, тому що розчинник може частково розчиняти суспендовані частинки і призводити до забарвленого в жовтогарячий колір устаткування для розпорошення. Таким чином, інтенсивні дослідження присвячені цьому конкретному гербіциду, щоб знайти, розроблений з урахуванням конкретних особливостей препарат, що долає цю комбінацію завдань.

Агрохімічні мікрокапсули, які включають полісечовинну оболонку і пендиметалінове ядро відомі, але усе ще необхідне деяке поліпшення. WO 2011/095859 розкриває капсульний суспензійний препарат пендиметаліну, який є мікроінкапсульованим у полімерну стінку, і в якому суспензія містить другу фазу солі лужного або лужноземельного металу і органічної кислоти. US 8,709,975 B2 розкриває стійкий водний концентрат від 100 до 400 г/л пендиметалінових мікрокапсул. US 2014/0200141 A1 розкриває препарат, що містить мікроінкапсульований пендиметалін і другу фазу із кломазоном.

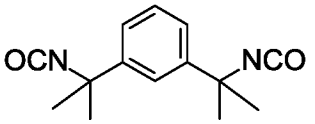
Завдання було вирішено за допомогою композиції, що включає мікрокапсули, які включають полісечовинну оболонку і ядро, де ядро містить пендиметалін і оболонка містить продукт полімеризації

a) тетраметилксилілен діізоціанату, і

b) поліаміну, щонайменше, з трьома аміногрупами, і

де продукт полімеризації містить менше, ніж 5 мас. % додаткових ізоціанатних мономерів у полімеризованій формі, у перерахунку на масу тетраметилксилілен діізоціанату.

Підходящий тетраметилксилілен діізоціанат може бути мета- або пара-заміщеним тетраметилксилілен діізоціанатом. Переважно тетраметилксилілен діізоціанат являє собою сполуку формули (II)



(II)

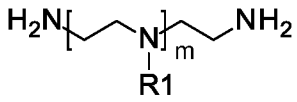
.

Продукт полімеризації містить менше, ніж 5 мас. %, переважно менше, ніж 3 мас. %, і особливо менше, ніж 1 мас. % додаткових ізоціанатних мономерів у полімеризованій формі, у перерахунку на масу тетраметилксилілен діізоціанату. В іншій формі продукт полімеризації в значній мірі не містить додаткових ізоціанатних мономерів у полімеризованій формі. Термін "додатковий ізоціанатний мономер" може належати до будь-якої сполуки, яка включає, щонайменше, одну (переважно, щонайменше, дві) ізоціанатні групи, і яка може підходити в якості мономера для одержання полісечовини.

Поліамін має, щонайменше, три аміногрупи. Також можливі суміші різних поліамінів. Переважно, поліаміном є аліфатичний поліамін, який має дві первинні аміногрупи й, щонайменше, одну вторинну і/або третинну аміногрупу. Підходящими поліамінами є етиленаміни, які зазвичай комерційно доступні від Huntsman Corp., USA або Dow Chemical Co., USA. Більш переважно, поліаміном є діетилентриамін (DETA), лінійний або розгалужений триетилентетрамін (TETA), N,N'-біс-(2-аміноетил)піперазин) (Bis AEP), тетраетиленпентамін (TEPA), 4-(2-аміноетил)-N-(2-аміноетил)-N'-{2-{(2-аміноетил)аміно}етил}-1,2-етандіамін) (AETETA), 1-(2-аміноетил)-4-[(2-аміноетил)аміно]етил]-піперазин) (AEPEEDA),

пентаетиленгексамін (PEHA), гексаетиленгептамін (HEHA), або їх суміші. Ще більш переважними є триетилентетрамін (TETA), тетраетиленпентамін (TEPA), пентаетиленгексамін (PEHA), гексаетиленгептамін (HEHA), і їх суміші.

В іншій переважній формі поліамін являє собою сполук формули (I)



(I)

У якій m означає ціле число від 1 до 8, і R1 являє собою H або метил. Індекс m переважно означає ціле число від 2 до 5, більш переважно від 3 до 4, і особливо 3. R1 переважно являє собою H. Переважно, m означає ціле число від 2 до 5, і R1 являє собою H.

Полісечовинна оболонка зазвичай містить, щонайменше, 45 мас. %, переважно, щонайменше, 55 мас. %, і особливо, щонайменше, 65 мас. % тетраметилксилілен діізоціанату. Полісечовинна оболонка зазвичай містить 45-90 мас. %, переважно 55-85 мас. %, і особливо 65-78 мас. % тетраметилксилілен діізоціанату. Мас. % тетраметилксилілен діізоціанату в полісечовинній оболонці може стосуватися загальної кількості мономерів.

Полісечовинна оболонка зазвичай містить до 55 мас. %, переважно до 45 мас. %, і до 35 мас. % поліаміну (наприклад, формули (I), у якій m означає ціле число від 1 до 8). Полісечовинна оболонка зазвичай містить 15-55 мас. %, переважно 20-45 мас. %, і особливо 25-35 мас. % поліаміну (наприклад, формули (I), у якій m означає ціле число від 1 до 8). Мас. % поліаміну в полісечовинній оболонці може стосуватися загальної кількості мономерів.

Продукт полімеризації може містити до 30 мас. %, переважно до 10 мас. %, і особливо до 5 мас. % додаткових амінових мономерів у полімеризованій формі, у перерахунку на масу поліаміну. Термін "додатковий аміновий мономер" може стосуватися будь-якої сполуки, яка включає, щонайменше, одну (переважно, щонайменше, дві) аміногрупи, і яка може підходити в якості мономера для одержання полісечовини.

Масове співвідношення ядра до полісечовинної оболонки зазвичай знаходиться в діапазоні від 50:1 до 5:1, переважно від 40:1 до 10:1, і особливо від 30:1 до 15:1. Маса ядра може бути перерахована на кількості пендиметаліну, і необов'язково органічного розчинника, що не змішується з водою, і необов'язково додаткових розчинників. Маса полісечовинної оболонки може бути перерахована на кількості тетраметилксилілен діізоціанату і поліаміну.

В іншій переважній формі полісечовинна оболонка містить 45-90 мас. % тетраметилксилілен діізоціанату, 15-55 мас. % поліаміну (наприклад, формули (I), у якій m означає ціле число від 2 до 5), менше, ніж 5 мас. % додаткових ізоціанатних мономерів, і масове співвідношення ядра до полісечовинній оболонці знаходиться в діапазоні від 50:1 до 5:1.

В іншій переважній формі полісечовинна оболонка містить 55-85 мас. % тетраметилксилілен діізоціанату, 20-45 мас. % поліаміну (наприклад, формули (I), у якій m означає ціле число від 2 до 5), менше, ніж 3 мас. % додаткових ізоціанатних мономерів, і масове співвідношення ядра до полісечовинній оболонці знаходиться в діапазоні від 40:1 до 10:1.

В іншій переважній формі полісечовинна оболонка містить 65-75 мас. % тетраметилксилілен діізоціанату, 25-35 мас. % поліаміну (наприклад, формули (I), у якій m означає ціле число від 2 до 5), без додаткових ізоціанатних мономерів, і масове співвідношення ядра до полісечовинної оболонки знаходиться в діапазоні від 30:1 до 15:1.

Мікрокапсули з полісечовинною оболонкою можуть бути одержані аналогічно попередньому рівню техніки. Їх переважно одержують способом міжфазної полімеризації підходящого полімерного матеріалу для формування стінок, такого як діізоціанат і діамін. Міжфазну полімеризацію зазвичай проводять у водній емульсії масло-в-воді або суспензії матеріалу ядра, що містить розчиненою в собі, щонайменше, одну частину полімерного матеріалу для формування стінок. Під час полімеризації, полімер відділяється від матеріалу ядра на міжфазній границі між матеріалом ядра і водою, у такий спосіб формуючи стінку мікрокапсули. У такий спосіб одержують водну суспензію матеріалу мікрокапсули. Підходящі способи процесів міжфазної полімеризації одержання мікрокапсул, що містять пендиметалін, розкриті в попередньому рівні техніки. Як правило, полісечовина формується реакцією, щонайменше, одного діізоціанату, щонайменше, з одним діаміном, щоб сформувати полісечовинну оболонку.

Середній розмір мікрокапсул (z-середнє із застосуванням розсіювання світла; переважно $D_{4,3}$ середнє) становить 0,5-50 мкм, переважно 0,5-20 мкм, більш переважно 1-15 мкм, і особливо 2-10 мкм.

Ядро мікрокапсули може містити органічний розчинник, що не змішується з водою. Підходящими прикладами органічних розчинників, що не змішуються з водою, є

- вуглеводневий розчинник, такий як аліфатичні, циклічні і ароматичні вуглеводні (наприклад, толуол, ксилол, парафін, тетрагідронафталін, алкільовані нафталіни або їх похідні,

фракції нафти із середньої - високою точкою кипіння (такі як гас, дизельне паливо, кам'яновугільні олії));

- рослинна олія, така як кукурудзяна олія, ріпакова олія;

- складний ефір жирних кислот, такий як C_1-C_{10}-алкільний складний ефір C_{10}-C_{22}- жирної кислоти; або

- метильні- або етильні складні ефіри рослинних олій, такі як метильний складний ефір ріпакової олії або метильний складний ефір кукурудзяної олії.

Також підходять суміші вищезгаданих органічних розчинників, що не змішуються з водою. Органічний розчинник, що не змішується з водою, зазвичай є комерційно доступним, таким як вуглеводні під торгівельними назвами Solvesso® 200, Aromatic® 200, або Caromax® 28. Ароматичні вуглеводні можуть бути застосовані у вигляді нафталінів нижчих сортів. Переважними органічними розчинниками, що не змішуються з водою, є вуглеводні, особливо ароматичні вуглеводні.

Переважно органічний розчинник, що не змішується з водою, має розчинність у воді до 20°г/л при 20 °С, більш переважно до 5 г/л і особливо до 0,5 г/л.

Зазвичай органічний розчинник, що не змішується з водою, має точку кипіння вище 100 °С, переважно вище 150 °С, і особливо вище 180 °С.

У переважній формі ядро мікрокапсули може містити до 10 мас. %, переважно до 5 мас. %, і особливо до 1 мас. % органічного розчинника, що не змішується з водою.

У більш переважній формі ядро мікрокапсули може містити менше, ніж 1 мас. %, переважно менше, ніж 0,5 мас. %, і особливо менше, ніж 0,1 мас. % органічного розчинника, що не змішується з водою. В іншій більш переважній формі ядро мікрокапсули не містить органічного розчинника, що не змішується з водою.

Ядра мікрокапсул можуть містити додаткові розчинники, наприклад, до 30 мас. %, переважно до 15 мас. %, у перерахунку на загальну кількість усіх розчинників у ядрі. В іншій переважній формі ядро мікрокапсули не містить додаткового розчинника. Додатковими розчинниками може бути вода або розчинники, що змішуються з водою. Водорозчинний органічний розчинник може мати розчинність у воді, щонайменше, 0,5 г/л при 20 °С, більш переважно, щонайменше, 5 г/л і особливо, щонайменше, 20 г/л.

У більш переважній формі ядро мікрокапсули може містити менше, ніж 1 мас. %, переважно менше, ніж 0,5 мас. %, і особливо менше, ніж 0,1 мас. % органічного розчинника. В іншій більш переважній формі ядро мікрокапсули не містить органічного розчинника. Підходящими органічними розчинниками є органічний розчинник, що не змішується з водою, і додатковий розчинник.

Ядро мікрокапсули може містити, щонайменше, 90 мас. %, переважно, щонайменше, 95 мас. %, і особливо, щонайменше, 99 мас. % сум пендиметаліну, необов'язково органічного розчинника, що не змішується з водою, і необов'язково додаткового розчинника. У іншій формі ядро мікрокапсули може містити пендиметалін, необов'язково органічний розчинник, що не змішується з водою, і необов'язково додатковий розчинник У ще іншій формі ядро мікрокапсули може містити пендиметалін.

У переважній формі ядро мікрокапсули може містити, щонайменше, 90 мас. %, переважно, щонайменше, 95 мас. %, і особливо, щонайменше, 99 мас. % пендиметаліну.

Композиція може являти собою водну композицію, яка може містити водну фазу (наприклад, безперервну водну фазу). Водна композиція може містити, щонайменше, 10 мас. %, переважно, щонайменше, 25 мас. %, і особливо, щонайменше, 35 мас. % води. Зазвичай, мікрокапсули суспендують у водній фазі водної композиції.

Переважно, композиція являє собою водну композицію і водна фаза містить лігносульфонат. Лігносульфонати, які є підходящими, являють собою солі лужних металів і/або солі лужноземельних металів і/або амонійні солі, наприклад, солі лігносульфонової кислоти і амонію, натрію, калію, кальцію або магнію. Дуже особливо переважно застосовують солі натрію, калію і/або кальцію. Зазвичай, термін лігносульфонати також охоплює змішані солі різних іонів, такі як лігносульфонат калію/натрію, лігносульфонат калію/кальцію і подібне, особливо лігносульфонат натрію/кальцію.

Лігносульфонат може бути заснований на крафт-лігнінах. Крафт-лігніни одержують способом варіння лігніну з гідроксидом натрію і сульфідом натрію. Крафт-лігніни можуть бути сульфонатовані для одержання лігносульфонату.

Молекулярна маса лігносульфонату може змінюватися від 500 до 20000 г/моль. Переважно, лігносульфонат має молекулярну масу від 700 до 10000 г/моль, більш переважно від 900 до 7000 г/моль, і особливо від 1000 до 5000 г/моль.

Лігносульфонат зазвичай розчинний у воді (наприклад, при 20 °C), наприклад, щонайменше, 5 мас. %, переважно, щонайменше, 10 мас. %, і особливо, щонайменше, 20 мас. %.

Водна композиція зазвичай містить 0,1-5,0 мас. %, переважно 0,3-3,0 мас. %, і особливо 0,5-2,0 мас. % лігносульфонату.

Композиція (наприклад, водна композиція) зазвичай містить, щонайменше, 1 мас. % інкапсульованого пендиметаліну, переважно, щонайменше, 3 мас. % і особливо, щонайменше, 10 мас. %.

Композиція може містити неінкапсульований пестицид на додаток до інкапсульованого пендиметаліну. Цей неінкапсульований пестицид може бути присутнім у розчиненій формі або у вигляді суспензії, емульсії або суспоемульсії. Він може бути ідентичним або відрізнятися від пестициду в ядрі. Водна композиція може містити неінкапсульований пестицид у водній фазі. Водна композиція зазвичай містить, щонайменше, 1 мас. % неінкапсульованого пестициду, переважно, щонайменше, 3 мас. % і особливо, щонайменше, 10 мас. %.

Термін пестицид зазвичай належить, щонайменше, до однієї активної речовини, вибраної із групи фунгіцидів, інсектицидів, нематоцидів, гербіцидів, сафенерів, біопестицидів і/або регуляторів росту. Переважними пестицидами є фунгіциди, інсектициди, гербіциди і регулятори росту. Особливо переважними пестицидами є гербіциди. Також можуть бути застосовані суміші пестицидів двох або більше вищезгаданих класів. Спеціаліст в даній галузі знайомий з такими пестицидами, які можна знайти, наприклад, у Pesticide Manual, 16th Ed. (2013), The British Crop Protection Council, London. Підходящими інсектицидами є інсектициди із класу карбаматів, фосфорорганічних сполук, хлорорганічних інсектицидів, фенілпіразолів, піретроїдів, неонікотиноїдів, спінозинів, авермектинів, мілбеміцинів, аналогів ювенільного гормону, алкілгалідів, нейротоксичних аналогів оловорганічних сполук, бензоїлсечовин, діацилгідразинів, акарицидів METI, і інсектицидів, таких як хлорпікрин, піметрозин, флонікамід, клофентезин, гекситіазокс, етоксазол, діафентіурон, пропаргіт, тетрадифон, хлорофенапір, DNOC, бупрофезин, циромазин, амітраз, гідраметилнон, ацехіноцил, флуакрипірим, ротенон або їх похідні. Підходящими гербіцидами є гербіциди із класів ацетамідів, амідів, арилоксіеноксипропіонатів, бензамідів, бензофурану, бензойних кислот, бензотіадіазінонів, біпіридиліуму, карбаматів, хлорацетамідів, хлоркарбонових кислот, циклогександіонів, динітроанілінів, динітроенолу, дифенілового простого ефіру, гліцинів, імідазолінонів, ізоксазолів, ізоксазолідинонів, нітрилів, N-фенілфталімідів, оксадіазолів, оксазолідиндіонів, оксіацетамідів, феноксикарбонових кислот, фенілкарбаматів, фенілпіразолів, фенілпіразолінів, фенілпіридазинів, фосфінових кислот, фосфорамідатів, фосфордитіоатів, фталаматів, піразолів, піридазинонів, піридинів, піридинкарбонових кислот, піридинкарбоксамідів, піримідиндіонів, піримідиніл(тіо)бензоатів, хінолінкарбонових кислот, семікарбазонів, сульфоніламінокарбонілтриазолінонів, сульфонілсечовин, тетразолінонів, тіадіазолів, тіокарбаматів, триазинів, триазинонів, триазолів, триазолінонів, триазолкарбоксамідів, триазолпіримідинів, трикетонів, урацилів, сечовин.

Композиція також може містити водорозчинну неорганічну сіль, яка може виникати як результат одержання мікрокапсул або яка може бути додана після цього. Якщо вона присутня, концентрація водорозчинної неорганічної солі може мінятися від 1 до 200 г/л, переважно від 2 до 150 г/л і особливо від 10 до 130 г/л. Водорозчинність солі означає розчинність у воді, щонайменше, 50 г/л, особливо, щонайменше, 100 г/л або навіть, щонайменше, 200 г/л при 20 °C.

Такі неорганічні солі переважно вибирають із сульфатів, хлоридів, нітратів, моно- і дигідрофосфатів лужних металів, сульфатів, хлоридів, нітратів, моно- і дигідрофосфатів амонію, хлоридів і нітратів лужноземельних металів і сульфату магнію. Приклади включають хлорид літію, хлорид натрію, хлорид калію, нітрат літію, нітрат натрію, нітрат калію, сульфат літію, сульфат натрію, сульфат калію, моногідрофосфат літію, моногідрофосфат калію, дигідрофосфат натрію, дигідрофосфат калію, хлорид магнію, хлорид кальцію, нітрат магнію, нітрат кальцію, сульфат магнію, хлорид амонію, сульфат амонію, моногідрофосфат амонію, дигідрофосфат амонію і подібне. Переважними неорганічними солями є хлорид натрію, хлорид калію, хлорид кальцію, сульфат амонію і сульфат магнію, при цьому сульфат амонію і сульфат магнію є особливо переважними.

В іншому варіанті здійснення, композиція не містить або містить менше, ніж 10 г/л особливо менше, ніж 1 г/л водорозчинної неорганічної солі.

Композиція може містити гліколь, такий як етиленгліколь, пропиленгліколь. Композиція може містити від 1 до 250 г/л, переважно від 10 до 150 г/л і особливо від 30 до 100 г/л гліколю.

Композиція може містити додаткові допоміжні речовини зовні мікрокапсул, наприклад, у водній фазі водної композиції. Прикладами підходящих допоміжних речовин є сурфактанти,

диспергатори, емульгатори, зволожувачі, ад'юванти, солюбілізатори, речовини, що сприяють проникненню, захисні колоїди, добавки, що підвищують адгезію, загусники, змочувачі, репеленти, аттрактанти, стимулятори поїдання, добавки, що покращують поєднання, бактерициди, піногасники, барвники, агенти, що надають клейкість і зв'язуючі речовини.

Підходящими сурфактантами є поверхнево-активні речовини, такі як аніонні, катіонні, неіонні і амфотерні сурфактанти, блок-полімери, поліелектроліти і їх суміші. Такі сурфактанти можуть бути застосовані в якості емульгатора, диспергатора, солюбілізатора, зволожувача, речовини, що сприяє проникненню, захисного колоїду або ад'юванта. Приклади сурфактантів перераховані в McCutcheon's, Vol.1: Emulsifiers & Detergents, McCutcheon's Directories, Glen Rock, USA, 2008 (International Ed. or North American Ed.).

Підходящими аніонними сурфактантами є лужні, лужноземельні і амонійні сульфонати, сульфати, фосфати, карбоксилати і їх суміші. Прикладами сульфонатів є алкіларилсульфонати, дифенілсульфонати, альфа-олефін сульфонати, сульфонати жирних кислот і олій, сульфонати етоксильованих алкілфенолів, сульфонати алкоксильованих арилфенолів, сульфонати конденсованих нафталінів, сульфонати додецил- і тридецилбензолів, сульфонати нафталінів і алкілнафталінів, сульфосукцинати або сульфосукцинамати. Прикладами сульфатів є сульфати жирних кислот і олій, етоксильованих алкілфенолів, спиртів, етоксильованих спиртів або складних ефірів жирних кислот. Прикладами фосфатів є фосфатні складні ефіри. Прикладами карбоксилатів є алкілкарбоксилати і карбоксильований спирт або етоксилати алкілфенолу. Термін сульфонати стосується сполук, які відрізняються від лігніносульфонатів.

Підходящими неіонними сурфактантами є алкоксилати, аміди N-заміщених жирних кислот, аміноксиди, складні ефіри, сурфактанти на основі цукрів, полімерні сурфактанти і їх суміші. Прикладами алкоксилатів є сполуки, такі як спирти, алкілфеноли, аміни, аміди, арилфеноли, жирні кислоти або складні ефіри жирних кислот, які алкоксильовані 1-50 еквівалентами. Для алкоксилювання можуть бути застосовані етиленоксид і/або пропіленоксид, переважно етиленоксид. Прикладами амідів N-заміщених жирних кислот є глюкаміди жирних кислот або алканоламіди жирних кислот. Прикладами складних ефірів є складні ефіри жирних кислот, складні ефіри гліцерину або моногліцериди. Прикладами сурфактантів на основі цукрів є сорбітани, етоксильовані сорбітани, складні ефіри сахарози і глюкози або алкілполіглюкозиди. Прикладами полімерних сурфактантів є гомо- або співполімери вінілпіролідону, вінілспиртів або вінілацетату.

Підходящими катіонними сурфактантами є четвертинні сурфактанти, наприклад, четвертинні сполуки амонію з однією або двома гідрофобними групами або солі довголанцюгових первинних амінів. Підходящими амфотерними сурфактантами є алкілбетаїни і імідазоліни. Підходящими блок-полімерами є блок-полімери A-B або A-B-A типу, що містять блоки поліетиленоксиду і поліпропіленоксиду або A-B-C типу, що містять алканол, поліетиленоксид і поліпропіленоксид. Підходящими поліелектролітами є полікислоти або поліоснови. Прикладами полікислот є лужні солі поліакрилової кислоти або полікислотні гребінчаті полімери. Прикладами поліоснов є полівініламіни або поліетиленаміни.

Підходящими ад'ювантами є сполуки, які самі по собі мають незначну або навіть не мають пестицидної активності, і які поліпшують цільові біологічні характеристики сполуки I. Прикладами є сурфактанти, мінеральні або рослинні олії і інші допоміжні речовини. Додаткові приклади перераховані Knowles, Adjuvants and additives, Agrow Reports DS256, T&F Informa UK, 2006, chapter 5.

Підходящими загусниками є полісахариди (наприклад, ксантанова камідь, карбоксиметилцелюлоза), неорганічні глини (органічно модифіковані або немодифіковані), полікарбоксилати і силікати.

Підходящими бактерицидами є бронопол і похідні ізотіазолінону, такі як алкілізотіазолінони і бензізотіазолінони.

Підходящими піногасниками є силікони, довголанцюгові спирти і солі жирних кислот.

Даний винахід також належить до способу одержання композиції, що включає етапи контактування води, пендиметаліну, тетраметилксилілен діізоціанату і поліаміну. Контактування може бути виконане змішуванням компонентів, наприклад, при температурах від 20 до 100 °C.

Даний винахід більш того належить до способу боротьби з ростом небажаних рослин, у якому композиція згідно з винаходом дає можливість діяти на ґрунт і/або на небажані рослини і/або на культурні рослини і/або на їхнє середовище існування.

Прикладами підходящих культурних рослин є злакові, наприклад, пшениця, жито, ячмінь, тритікале, овес або рис; буряк, наприклад, цукровий або кормовий буряк; зерняткові плоди, кісточкові плоди і ягоди, наприклад, яблука, груші, сливи, персики, мигдаль, вишні, полуниця, малина, смородина або аґрус; бобові, наприклад, боби, квасоля, горох, люцерна або соя; олійні

культури, наприклад, олійний ріпак, гірчиця, маслини, соняшник, кокос, какао, рицина, олійна пальма, арахіс або соя; гарбузові, наприклад, гарбузи/кабачок, огірки або дині; луб'яні культури, наприклад, бавовна, льон, коноплі або джут; цитрусові, наприклад, апельсини, лимони, грейпфрут або мандарини; городина, наприклад, шпинат, салат, спаржа, капуста, морква, цибуля, помідори, картопля, гарбуз/кабачок або гострі перці; рослини сімейства лаврових, наприклад, авокадо, кориця або камфора; енергетичні культури і промислові кормові культури, наприклад, кукурудза, соя, пшениця, олійний ріпак, цукрова тростина або олійна пальма; кукурудза; тютюн; горіхи; кава; чай; банани; виноград (столовий виноград і виноград для виноробства); хміль; трава, наприклад, дернина; солодкий лист (Stevia rebaudania); каучуконосні рослини і лісові рослини, наприклад, квіти, кущі, листяні дерева і хвойні дерева, і матеріал розмноження рослин, наприклад, посівний матеріал, і зібраний урожай, виготовлений цими рослинами.

Термін культурні рослини також включає такі рослини, які були модифіковані шляхом схрещування, мутагенезу або рекомбінантними методами, включаючи біотехнологічні сільськогосподарські продукти, які представлені на ринку або перебувають у процесі розвитку. Генетично модифікованими рослинами є рослини, генетичний матеріал яких був модифікований способом, який не відбувається за природніх умов шляхом гібридизації, мутацій або природної рекомбінації (тобто, рекомбінації генетичного матеріалу). Тут, один або кілька генів, як правило, будуть інтегровані в генетичний матеріал рослини для того, щоб поліпшити властивості рослини. Такі рекомбінантні модифікації також включають посттрансляційні модифікації білків, оліго- або поліпептидів, наприклад, за допомогою глікозилювання або зв'язуючих полімерів, таких як, наприклад, пренильовані, ацетильовані або фарнезильовані групи або ПЕГ групи.

Зазвичай користувач наносить композицію згідно з винаходом з обладнання попереднього дозування, ранцевого обприскувача, бака для зрошування, літака для зрошування або зрошувальною системою. Зазвичай, агрохімічну композицію складають із води, буферного розчину і/або додаткових допоміжних речовин до бажаної концентрації для нанесення, і у такий спосіб одержую готову-до-застосування рідину для зрошування або агрохімічну композицію згідно з винаходом. Зазвичай наносять 20-2000 літрів, переважно 50-400 літрів готової-до-застосування рідини на гектар сільськогосподарсько придатної площі.

Різні типи олій, змочувачів, ад'ювантів, добрива або мікронутрієнтів і додаткових пестицидів (наприклад, гербіцидів, інсектицидів, фунгіцидів, регуляторів росту, сафенерів) можуть бути додані до активних речовин або композицій, що включають їх, у вигляді попередньо приготованої суміші або, у підходящих випадках, тільки безпосередньо перед застосуванням (бакова суміш). Ці добавки можуть бути домішані до композицій згідно з винаходом у масовому співвідношенні від 1:100 до 100:1, переважно від 1:10 до 10:1.

Якщо застосування здійснюють для захисту рослин, кількості активних речовин, які наносяться, становлять, залежно від виду бажаного ефекту, від 0,001 до 2 кг на га, переважно від 0,005 до 2 кг на га, більш переважно від 0,05 до 0,9 кг на га, особливо від 0,1 до 0,75 кг на га. В обробці матеріалів розмноження рослин, таких як посівний матеріал, наприклад, шляхом припудрювання, покриття або замочування посівного матеріалу, як правило, необхідні, кількості активної речовини від 0,1 до 1000 г, переважно від 1 до 1000 г, більш переважно від 1 до 100 г і найбільше переважно від 5 до 100 г, на 100 кілограм матеріалу розмноження рослин (переважно посівного матеріалу).

Даний винахід має різні переваги: композиція стійка під час зберігання протягом тривалого часу, наприклад, навіть у широкому температурному діапазоні; композиція може бути нанесена після розведення водою без засмічення форсунок для зрошування; композиція стійка після розведення водою; композиція може бути змішана з різними іншими продуктами захисту рослин; є присутнім зменшене забарвлення устаткування, фермерів або культур, викликане кольоровим пендиметаліном; знижена летючість пендиметаліну; знижена УФ чутливість; пендиметалін є більш стійким після нанесення на культури.

Приклади, наведені нижче, дають додаткову ілюстрацію винаходу, який, проте, не обмежується цими прикладами.

Приклади

TMXDI: Тетраметил-м-ксилілен діізоціанат, CAS 2778-42-9.

TEPA: Тетраетиленпентаамін

Добавка A: Натрієва сіль конденсату нафталінсульфонату.

Лігносульфонат: Натрієва сіль лігносульфонату, у перерахунку на крафт-лігнін, молекулярна маса близько 3000 г/моль, водорозчинний, CAS 68512-34-5.

Приклад 1

До водної фази (що містить Лігносульфонат, гептагідрат сульфату магнію) додавали масляну фазу, що містить пестицид, і TMXDI при 65 °C і емульгували, застосовуючи устаткування з високим зусиллям зрушення. Після емульгації, емульгуючий прилад міняли на мішалку з низьким зусиллям зрушення і додавали тетраетиленпентаамін (TEPA). Згодом, дисперсію рівномірно перемішували протягом 30-60 хвилин при 60 °C. При перемішуванні кінцевий водний розчин, що містить Добавку А, ксантанову камідь, силіконовий піногасник і біоцид, додавали до дисперсії капсул і pH коректували до pH 6-8 шляхом додавання оцтової кислоти. Середній розмір мікрокапсул становив 7,4 мкм.

Таблиця 1

	Кількість [г/л]
Пендиметалін	455
TMXDI	14,7
TEPA	5,92
Лігносульфонат	11
Добавка А	4
Сульфат магнію	100
Ксантанова камідь	0,4
Силіконовий піногасник	0,6
Біоцид	2
Вода	Дов. 1,0 л

Приклад 2

Мікрокапсули одержують як у Прикладі 1. Кількості компонентів перераховано в Таблиці 2. Середній розмір мікрокапсул становив 8,0 мкм.

Таблиця 2

	Кількість [г/л]
Пендиметалін	455
TMXDI	14,7
TEPA	5,92
Лігносульфонат	11
Добавка А	5
1,2 пропіленгліколь	70
Ксантанова камідь	2,5
Силіконовий піногасник	5
Біоцид	2
Вода	Дов. 1,0 л

Приклад 3

Випробування на засмічення і забарвлення застосовували, щоб досліджувати чи може препарат мікрокапсул при наступному розведенні водою до підходящої для розпилення концентрації, бути застосований у стандартних розпилювачах без засмічення фільтрів і забарвлення зрошувальної машини або форсунок для зрошення.

Порівняльний Приклад Порівн-1 одержували згідно із Прикладом 1, але замість 5,92 г TEPA (тетраетиленпентаамін) застосовували 5,8 г гексаметилендіаміну.

Препарат Прикладу 1 або порівняльного Прикладу Порівн-1 розбавляли твердою водою (CIPAC D), щоб одержати 1000 мл суспензії мікрокапсул, що містить мас. % препарату Прикладу 1 або порівняльного Прикладу Порівн-1. Цю суспензію мікрокапсул прокручували протягом 8 год. через картридж із металевим ситом (150 мкм). Під час тесту, температура залишалася постійною близько 10 °C для того, щоб імітувати холодну криничну воду.

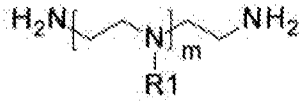
Після цього металеве сито візуально вивчали на наявність залишків. Коли застосовували Приклад 1 знайшли тільки незначний залишок. Коли застосовували порівняльний Приклад Порівн-1 засмітилися явно більші кількості жовтогарячого липкого залишку і забарвили фільтр уже після 2 год. Випробування не могли продовжувати і устаткування потрібно було очистити.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Композиція, що включає мікрокапсули, які включають полісечовинну оболонку і ядро, при цьому ядро містить пендиметалін і оболонка містить продукт полімеризації:
c) тетраметилксилілен діізоціанату, і
d) поліаміну щонайменше з трьома аміногрупами, і
де продукт полімеризації містить менше ніж 5 мас. % додаткових ізоціанатних мономерів у полімеризованій формі, у перерахунку на масу тетраметилксилілену діізоціанату.

2. Композиція за п. 1, де продукт полімеризації значною мірою не містить додаткових ізоціанатних мономерів у полімеризованій формі.

3. Композиція за п. 1 або п. 2, де поліамін являє собою сполуку формули (I):

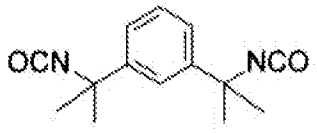


, (I)

де m означає ціле число від 1 до 8, і R1 означає H або метил.

4. Композиція за п. 3, де m означає ціле число від 2 до 5, і R1 означає H.

5. Композиція за будь-яким з пп. 1-4, де тетраметилксилілену діізоціанат являє собою сполуку формули (II):



. (II)

6. Композиція за будь-яким з пп. 1-5, де масове співвідношення ядра до полісечовинної оболонки знаходиться в діапазоні від 50:1 до 5:1, переважно від 40:1 до 10:1, і особливо від 30:1 до 15:1.

7. Композиція за будь-яким з пп. 1-6, де молярне співвідношення тетраметилксилілен діізоціанату і поліаміну знаходиться в діапазоні від 0,8:1 до 1:1,5.

8. Композиція за будь-яким з пп. 1-7, де полісечовинна оболонка містить щонайменше 55 мас. % тетраметилксилілену діізоціанату.

9. Композиція за будь-яким з пп. 1-8, де полісечовинна оболонка містить до 45 мас. % поліаміну.

10. Композиція за будь-яким з пп. 1-9, де композиція являє собою водну композицію і водна фаза містить лігносульфонат.

11. Композиція за п. 10, де лігносульфонат має молекулярну масу до 10000 г/моль.

12. Композиція за п. 10 або п. 11, де композиція містить 0,3-3,0 мас. % лігносульфонату.

13. Композиція за будь-яким з пп. 1-12, де ядро містить менше ніж 1 мас. % органічного розчинника, що не змішується з водою.

14. Композиція за будь-яким з пп. 1-12, де ядро містить менше ніж 0,5 мас. % органічного розчинника, що не змішується з водою.

15. Спосіб одержання композиції, як визначено в будь-якому із пп. 1-14, що включає етапи контактування води, пендиметаліну, тетраметилксилілену діізоціанату і поліаміну.

16. Спосіб боротьби з ростом небажаних рослин, у якому забезпечують дію композиції, як визначено в будь-якому із пп. 1-14, на ґрунт і/або на небажані рослини, і/або на культурні рослини, і/або на їхнє середовище існування.

Комп'ютерна верстка С. Чулій

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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