

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **019366**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2014.03.31

(51) Int. Cl. *A01N 25/30* (2006.01)

(21) Номер заявки
200900634

(22) Дата подачи заявки
2007.10.31

(54) ПРИМЕНЕНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛЛАКТАМОВ И ВИНИЛАЦЕТАТА В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, ПРЕПАРАТ АГРОХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ ПОЛИВИНИЛЛАКТАМ-ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНЫЙ БЛОК-СОПОЛИМЕР, СПОСОБ БОРЬБЫ С НЕЖЕЛАТЕЛЬНЫМ НАПАДЕНИЕМ НАСЕКОМЫХ ИЛИ КЛЕЩЕЙ И/ИЛИ БОРЬБЫ С ФИТОПАТОГЕННЫМИ ГРИБАМИ И СПОСОБ БОРЬБЫ С НЕЖЕЛАТЕЛЬНЫМ РОСТОМ РАСТЕНИЙ

(31) 06123959.6; 06125423.1

(32) 2006.11.13; 2006.12.05

(33) EP

(43) 2009.12.30

(86) PCT/EP2007/061759

(87) WO 2008/058848 2008.05.22

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE)

(56) WO-A2-2004035013
WO-A2-2004019901
EP-A2-1269994
EP-A1-0781550
DE-B-1245542
US-A-5502136
EP-A-1027886
WO-A-0053164

(72) Изобретатель:
Дикманн Ивонне, Мертоглу Мурат,
Добрава Райнер, Чихони Силард
(DE), Дилеман Седрик (FR), Книрим
Торстен, Кольтценбург Зебастиан,
Тюрк Хольгер, Троппманн Ульрике,
Юнг Кристиан Михаэль (DE)

(74) Представитель:
Веселицкая И.А., Пивницкая Н.Н.,
Кузенкова Н.В., Веселицкий М.Б.,
Каксис Р.А., Комарова О.М., Белоусов
Ю.В. (RU)

(57) Изобретение относится к применению поливиниллактам-поливинилацетатного блок-сополимера в качестве ингибитора кристаллизации для агрохимических активных компонентов, которые умеренно растворимы в воде, причем умеренно растворимы в воде означает, что для растворения активного компонента в воде при 20°C требуется по меньшей мере 30 г воды на грамм активного компонента. Кроме того, изобретение касается препарата агрохимических активных компонентов, включающего поливиниллактам-поливинилацетатный блок-сополимер. Также изобретение касается способа борьбы с нежелательным нападением насекомых или клещей на растениях и/или борьбы с фитопатогенными грибами, и способа борьбы с нежелательным ростом растений, в которых используется указанный выше препарат.

B1**019366****019366****B1**

Настоящее изобретение относится к применению блок-сополимеров на основе виниллактамов и винилацетата в качестве ингибиторов кристаллизации активных компонентов, которые умеренно растворимы в воде, в особенности пестицидов (агрохимические активные компоненты).

EP-A 876819 описывает применение сополимеров по меньшей мере 60 мас.% N-винилпирролидона и амидов или эфиров с длинноцепочечной алкильной группой.

EP-A 948957 описывает применение сополимеров моноэтиленовых ненасыщенных карбоновых кислот, таких как, например, акриловая кислота, и гидрофобно модифицированных сомономеров, таких как, например, N-алкил- или N,N-диалкиламида ненасыщенных карбоновых кислот с C₈-C₃₀-алкильными радикалами.

DE-A 19935063 раскрывает привитые полимеры, содержащие полиалкиленоксид на основе виниллактамов и винилацетата, и их применение в качестве ингибиторов образования гидратов газа.

EP-A 953347 раскрывает применение привитых полимеров, содержащих полиалкиленоксид в качестве солубилизаторов. Привитые полимеры винилацетата и полиалкиленоксидов, описанные там, часто, представляют собой не порошки, а вязко-клейкие жидкости, которые не выгодны с точки зрения применения.

EP 0781550 раскрывает применение нерегулярных сополимеров винилпирролидона и винилацетата в качестве биоадгезионных агентов в фармацевтике.

DE 1245542 раскрывает применение нерегулярных сополимеров поливинилпирролидона с винилацетатом в качестве растворителя для пептидных антибиотиков. Отмеченный блок-сополимер представляет собой блок-сополимер полиоксиэтилена и полиоксипропилена.

Многочисленные типы блок-полимеров получают при помощи ионной полимеризации. Однако, этот способ не подходит для всех мономеров. Полимеризация через свободно-радикальные иницирующие способы открыта для большого числа мономеров, но нормальная свободно-радикальная полимеризация не может использоваться для того, чтобы получить блок-сополимеры.

По этой причине, был разработан способ контролируемой свободно-радикальной полимеризации, которая также упоминается как "живущая" полимеризация.

Один вариант живой свободно-радикальной полимеризации - так называемый способ "RAFT" (RAFT: Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer - Обратимая добавочно-фрагментационная цепная передача). Здесь, подходящие агенты передачи цепи, которые также упоминаются как реагенты RAFT, представляют собой определенные серосодержащие соединения, например дитиокарбаматы или ксантогенаты.

EP-B 991683 описывает производство блок-сополимеров из блоков поливинилацетата и полиалкилакрилата с помощью живой полимеризации с ксантогенатами.

WO 98/01478 раскрывает производство блокполимеров полиалкилакрилатов и полистирола с помощью живой полимеризации с тиокарбонилтиосоединениями в качестве агентов передачи цепи.

EP-A 1510533 описывает производство блок-сополимеров, включающих блоки поливиниллактама живой полимеризацией. Блок поливиниллактама здесь может также быть сополимером виниллактама и вплоть до 45 мас.% винилацетата. Описанные субблоки представляют собой полиуглеводороды или поли(мет)акрилаты.

P. Bilalis et al., Journal of Polymer Science: Part A, Vol. 44, 659-665 (2006) раскрывает производство блок-сополимеров поливинилпирролидона посредством полимеризации RAFT.

T.L. Uyen Nguyen et al. описывают в Journal of Polymer Science: Part A, Vol. 44, 4372-4383 (2006) производство блок-сополимеров блоков поливинилпирролидона и поливинилацетата контролируемой полимеризацией, и применение таких блок-сополимеров в качестве стабилизаторов в суспензионной полимеризации специальных сшивающих полимерных микросфер.

Дополнительное желательное требование солубилизаторов - это способность формировать так называемые "твердые растворы" с умеренно растворимыми веществами. Термин "твердый раствор" относится к состоянию, в котором вещество распределено в микродисперсной форме или, в идеальном случае, в молекулярно дисперсной форме, в твердой матрице, например в полимерной матрице. Такие твердые растворы имеют преимущество, например, когда применяются в твердых фармацевтических формах введения умеренно растворимого активного компонента, чтобы улучшать высвобождение активного компонента. Важное требование таких твердых растворов состоит в том, что они также устойчивы после хранения на протяжении длительного периода, т.е. что не выкристаллизовывается активный компонент. Кроме того, также важна емкость твердого раствора, другими словами, способность формировать устойчивые твердые растворы с максимально возможным содержанием активного компонента.

Твердый раствор здесь относится к состоянию, в котором активный компонент присутствует в виде молекулярно дисперсного распределения в матрице вспомогательных средств. В этом состоянии, кристаллические фракции активного компонента больше не могут быть установлены посредством рентгеновской дифрактометрии. Начиная с предела чувствительности для кристаллических фракций в рентгеновской дифрактометрии, составляющего 3% по массе, выражение "не кристаллические фракции" означает, что присутствуют меньше чем 3% по массе кристаллических фракций. Состояние молекулярно дисперсного распределения может быть установлено с помощью способа дифференциальной сканирующей

щей калориметрии (DSC - differential scanning calorimetry). В случае молекулярно дисперсного распределения пик плавления больше не может наблюдаться в области точки плавления активного компонента. Предел чувствительности этого способа составляет 1 мас.%. WO 05/046328 дает примеры твердых растворов.

В случае препаративной формы активных компонентов, которые умеренно растворимы в воде, существует проблема, что у умеренно растворимого активного компонента в водной препаративной форме существует тенденция к кристаллизации во время хранения. Для умеренно растворимых активных компонентов эта проблема естественно тесно связана с проблемой отсутствия солюбилизации.

Исходя из этого, задача заключается в создании новых и улучшенных ингибиторов кристаллизации для фармацевтического, косметического, пищевого или агрохимического применений, у которых нет описанных недостатков. Кроме того, задача настоящего изобретения создать ингибиторы кристаллизации в особенности для умеренно растворимых пестицидов, которые позволяют высокую стабильность хранения агрохимических препаратов и/или увеличивают биологическую ценность пестицида и/или имеют самую низкую фитотоксичность.

Как уже объяснено, задачей настоящего изобретения было создание улучшенных сополимеров в качестве ингибиторов кристаллизации.

Соответственно, было найдено применение блок-сополимеров, включающих по меньшей мере один поливиниллактамный блок и по меньшей мере один поливинилацетатный блок, в качестве ингибиторов кристаллизации для активных компонентов, которые умеренно растворимы в воде, предпочтительно пестицидов. Кроме того, было найдено, что блок-сополимеры согласно изобретению могут одновременно решить проблемы солюбилизации и ингибирования кристаллизации.

В целях настоящего изобретения активные компоненты понимаются как значение биологически активных веществ, которые используются в фармацевтических препаратах или косметических препаратах, пищевых добавках или питании. Они также понимаются как значение биологически активных веществ для агрохимических применений (также называя пестициды или агрохимические активные компоненты).

В особенности, эти блок-сополимеры являются подходящими в качестве солюбилизаторов и/или ингибиторов кристаллизации для пестицидов, которые умеренно растворимы в воде.

Блок-сополимеры могут быть типа AB, ABA или BAB.

Подходящими в качестве поливиниллактама являются N-винилпирролидон, N-винилпиперидон или N-винилкапролактан, предпочтительно поливинилпирролидон.

Молярное отношение поливиниллактама к поливинилацетату (PVAc) может быть от 10 к 90 до 90 к 10, предпочтительно от 30 к 70 до 70 к 30, особенно предпочтительно от 60:40 до 40:60.

Здесь и далее, поливиниллактамный блок также упоминается как блок А, и поливинилацетатный блок упоминается как блок В.

В принципе, блок-сополимеры могут быть получены любым способом, подходящим для этой цели.

Таким образом, например, ассоциирование блоков PVP и PVAc может осуществляться через диизоцианаты.

Чтобы позволить поливинилацетатному блоку присоединиться на поливиниллактамный блок, полимерные блоки функционализированы на начале цепи и/или на конце цепи гидроксильными группами. Функционализация ОН может быть достигнута или через радикальный инициатор, или через регулятор. Функционализация через радикальный инициатор проводится на начале цепи, функционализация через регулятор на конце цепи. Поэтому, чтобы достигнуть функционализации, в полимеризации преполимеров должен использоваться по меньшей мере один радикальный инициатор, несущий гидроксильные группы, или один регулятор, несущий гидроксильные группы. Если должны быть произведены блок-сополимеры В-А-В или А-В-А, радикальные инициаторы и регуляторы должны нести гидроксильные группы.

Общие способы получения виниллактамных преполимеров и поливинилацетатных преполимеров по сути известны.

Производство имеет место при помощи свободно-радикальной инициированной полимеризации в подходящих растворителях.

Подходящие N-виниллактамы представляют собой N-винилпирролидон, N-винилкапролактан или N-винилпиперидон или их смеси. Предпочтение отдают применению N-винилпирролидона.

Подходящими неводными растворителями являются, например, спирты, такие как метанол, этанол, н-пропанол и изопропанол, а также гликоли, такие как этиленгликоль и глицерин.

Также подходящими в качестве растворителей являются эфиры уксусной кислоты, такие как, например, этилацетат или бутилацетат.

Предпочтение отдают применению таких растворителей, которые не действуют так же как регулятор. Они известны специалисту в данной области техники.

Для растворителей для получения поливинилацетата применимо то, что вышеизложено.

Полимеризация предпочтительно проводится при температурах от 60 до 100°C.

Для инициации полимеризации применяются инициаторы свободно-радикальной полимеризации в качестве радикальных инициаторов. Количества применимого инициатора или смесей инициатора на

основе применимого мономера составляет между 0,01 и 10 мас.%, предпочтительно между 0,3 и 5 мас.%.

В зависимости от типа применимого растворителя подходящими являются и органические, и неорганические пероксиды, такие как персульфат натрия или азоинициаторы, такие как азобисизобутиронитрил, азобис(2-амидопропан) дигидрохлорид или 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил).

Пероксидными инициаторами являются, например, дибензоилпероксид, диацетилпероксид, сукцинилпероксид, трет-бутилперпивалат, трет-бутил-2-этилгексаноат, трет-бутилпермалеинат, бис(трет-бутилперокси)циклогексан, трет-бутилпероксиизопропилкарбонат, трет-бутилперацетат, 2,2-бис(трет-бутилперокси)бутан, дикумилпероксид, ди-трет-амилпероксид, ди-трет-бутилпероксид, гидропероксид п-ментана, гидропероксид пинана, гидропероксид кумена, трет-бутилгидропероксид, пероксид водорода и смеси обозначенных инициаторов. Обозначенные инициаторы могут также применяться в комбинации с окислительно-восстановительными компонентами, такими как аскорбиновая кислота.

Если функционализация ОН должна осуществляться через радикальный инициатор, в особенности подходящими являются ОН-функционализирующие инициаторы, такие как, например, 2,2'-азобис[2-метил-N-(2-гидроксиэтил)пропионамид], 2,2'-азобис{2-метил-N-[2-(1-гидроксипропил)]пропионамид} или 2,2'-азобис{2-[1-(2-гидроксиэтил)-2-имидазолин-2-ил]пропан} дигидрохлорид.

Свободно-радикальная полимеризация может, при необходимости, проходить в присутствии эмульгаторов, при необходимости дополнительных защитных коллоидов, при необходимости буферных систем и при необходимости с последующим регулированием pH при помощи основ или кислот.

Подходящими регуляторами молекулярной массы являются сероводородные соединения, такие как алкилмеркаптаны, напр. н-додецилмеркаптан, трет-додецилмеркаптан, тиогликолевая кислота и их эфиры, меркаптоспирты, такие как меркаптоэтанол. Дополнительными подходящими регуляторами являются отмеченные, например, в DE 19712247 A1, стр. 4. Требуемое количество регулятора молекулярной массы находится в диапазоне от 0 до 5 мас.%, основано на количестве мономеров, которые будут полимеризоваться, в частности 0,05 до 2 мас.%, особенно предпочтительно 0,1 до 1,5 мас.%. Предпочтение отдают меркаптоэтанолу.

Мономеры или смеси мономеров или эмульсия мономера(ов) изначально вводятся вместе с инициатором, который обычно находится в форме раствора, в реактор с мешалкой при температуре полимеризации (периодический процесс), или отмерены в реактор полимеризации при необходимости непрерывно или во множество последовательных стадий (способ подачи материала). В случае способа подачи материала общепринято, чтобы перед началом фактической полимеризации реактор уже содержал помимо воды (что позволяет перемешивание реактора) количество части, редко общее количество, предназначенное для полимеризации, материалов подачи, таких как эмульгаторы, защитные коллоиды, мономеры, регуляторы и т.п. или количества части подаваемых материалов (включая подачу мономера или подачу эмульсии и подачу инициатора).

Поливинилацетаты вступают в реакцию в эквимолекулярных количествах в пересчете на гидроксильные группы в поливинилацетате и в виниллактамном преполимере. Количество присутствующих групп ОН, если требуется, может быть установлено способом, по сути известным специалисту в данной области техники. Чтобы установить гидроксильное число, см., например, Römpp Chemie Lexikon, 9th edition, 1990.

Соединение полимеров виниллактама и поливинилацетатов проходит через реакцию с диизоцианатами, реакция с гидроксильными группами полимера приводит к сцеплению через уретановые группы. В связи с этим или полимер виниллактама, или поливинилацетат могут сначала прореагировать с диизоцианатом.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения ассоциирование проходит через поливинилацетаты, функционализованные изоцианатными группами в качестве конечных групп. Для этого поливинилацетат сначала реагирует с диизоцианатом и потом поливинилацетат, функционализированный таким путем, реагирует с полимером виниллактама.

Независимо от того, какой выбран вариант осуществления, реакция может проходить следующим образом.

Подходящие диизоцианаты представляют собой соединения общей формулы OCN-R-NCO , где R может быть алифатическими, алициклическими или ароматическими радикалами, которые также могут быть замещены алкильными радикалами.

Подходящими диизоцианатами предпочтительно являются соединения, чьи изоцианатные группы имеют различную реакционную способность, за счет молекулярной структуры, относительно нуклеофилов, например изофторондиизоцианат или толуилендиизоцианат.

Также подходящими в принципе являются симметрические диизоцианаты, такие как, например, гексаметилендиизоцианат или 4,4'-метиленди(фенилизоцианат).

Предпочтение отдают применению изофторондиизоцианата.

Реакция с диизоцианатами предпочтительно проходит в органическом растворителе, таком как кетоны, например ацетон, кроме того, диметилсульфоксид, диметилформамид, или в основном апротонно-полярных органических растворителях или смесях таких растворителей. Реакция обычно проходит при повышенных температурах, температура также регулируется температурой кипения выбранного раство-

рителя. Реакция диизоцианата с первым компонентом может проходить при 20-50°C, но также, при желании, вплоть до 100°C. Реакция второй изоцианатной группы может проходить при температурах от 50 до 100°C.

Реакция предпочтительно проходит в эквимолекулярных количествах, что означает, что количественное отношение выбрано таким образом, что на моль гидроксильной группы, которая будет реагировать, используют 1 моль диизоцианата. Если полимер виниллактама ОН-функционализован через регулятор, диизоцианат реагирует в эквимолекулярных количествах относительно регулятора. Если полимер виниллактама ОН-функционализован через радикальный инициатор, то используют 2 моль диизоцианата на моль радикального инициатора.

В случае симметрических диизоцианатов также может быть желательно использовать избыток диизоцианата и затем удалить избыток дистилляцией.

Реакцию предпочтительно осуществляют в присутствии катализатора. Подходящие катализаторы представляют собой, например, металлоорганические соединения, такие как титаноорганические соединения или цинксодержащие соединения, такие как дилауратдибутил олова или октаноат олова, кроме того, основы, такие как 1,4-диаза(2,2,2)бициклооктан или тетраметилбутандиамин. Катализатор может применяться в количествах от 0,05 до 0,2 моль, предпочтительно от 0,1 до 0,14 моль, на моль диизоцианата.

Реакция обычно осуществляется при повышенных температурах в диапазоне от 50 до 100°C. Выбранная температура определенно зависит от природы используемого органического растворителя. Растворитель может тогда быть удален дистилляцией.

Обычно, реакция осуществляется таким путем, что сначала компонент, который должен быть изоцианат-групп-функционализован, реагирует с диизоцианатом в присутствии катализатора и растворителя до тех пор, пока содержание изоцианата в реакционной смеси не спадает до половины. Это может быть установлено известным способом, например титриметрически. Потом добавляют другой компонент, снова отбирают количества изоцианатных и ОН групп или аминогрупп до эквимолекулярных. Реакцию продолжают до тех пор, пока содержание изоцианата не понизится до нуля.

Блок-сополимеры предпочтительно получают способом, по сути известным, контролируемой свободно-радикальной полимеризацией, которая также упоминается как полимеризация RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer). Механизм этого способа описан в деталях в WO 98/01478 и EP-A 991683, к раскрытию которого тем самым специально сделана ссылка.

Полимеризация RAFT проходит в присутствии специфических агентов передачи цепи, также называемые реагенты RAFT, из группы тиокарбонилтиосоединений, в особенности дитиобензоатов, тритиокарбонатов, дитиокарбаматов и эфиров дитиокарбоновых кислот, которые также называют ксантогенаты. Такие реагенты известны специалисту в данной области техники из предыдущего уровня техники. Таким образом, пригодными являются, например, соединения, описанные в WO 98/01478 или EP-A 991683.

Предпочтительными реагентами RAFT являются дифенилдитиокарбамат диэтилмалоната и 2-(этоксикарбонотиоил)тиопропионовая кислота.

Для получения блок-сополимера сначала готовят блок PVP путем свободно-радикальной инициированной полимеризации в растворе, смешивая N-виниллактамы, реагент RAFT и радикальный инициатор в растворителе и проводя их реакцию при повышенной температуре.

Подходящими радикальными инициаторами являются азоинициаторы, такие как 2,2'-азобис(2,4-диметилвалеронитрил), диметил, азобисизобутиронитрил, диметил-2,2'-азобисизобутират, 1,1'-азобис(1-циклогексанкарбонитрил), 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил) или 4,4'-азобис[2-метил-N-(2-гидроксиэтил)пропионамид], предпочтительно азобисизобутиронитрил (AIBN). Радикальный инициатор может применяться в количествах от 5 до 50 мол.%, предпочтительно от 5 до 15 мол.%, в пересчете на реагент RAFT.

Виниллактамные мономеры, реагенты RAFT и радикальные инициаторы могут применяться в молярных отношениях от 350:2:1 (мономер:RAFT:инициатор) до 3500:10:1, предпочтительно 1000:10:1 до 2000:10:1.

Подходящими растворителями являются органические растворители, которые не действуют как регуляторы, например метанол, n-пропанол, трет-бутанол, диметилформамид, этилацетат, бутилацетат или диоксан, предпочтительно диоксан или трет-бутанол.

Реакция может проходить при температурах от 50 до 120°C, предпочтительно от 60 до 80°C.

Когда полимеризация проходит полностью, целесообразно обработать поливиниллактамы, функционализированный реагентом RAFT таким путем, чтобы удалить любой непрореагировавший виниллактамы. Это может осуществляться, например, путем осаждения полимера из реакционной смеси и удаления его фильтрацией. Осаждение может пройти, например, при добавлении нерастворителя. Подходящим нерастворителем является прежде всего диэтиловый эфир. Кроме того, полимер может также быть очищен кислым гидролизом мономерного виниллактама с последующим удалением получающегося лактама дистилляцией.

Блок PVP, функционализированный реагентом RAFT, потом реагирует с винилацетатом в присутствии радикального инициатора.

Подходящими радикальными инициаторами являются соединения, описанные для производства

поливиниллактамного блока. В другом случае реакция может проходить при условиях, описанных для образования поливиниллактамного блока.

Когда полимеризация проходит полностью, получившийся блокполимер может быть обработан, по сути, общепринятым способом, например путем отделения растворителя дистилляцией.

Блок-сополимеры предпочтительно являются водорастворимыми, но могут также быть вододиспергируемыми.

Молекулярные массы M_n могут быть от 5000 до 50000, предпочтительно от 10000 до 30000.

Применения:

Сополимеры, которые будут использоваться согласно изобретению, могут в принципе использоваться во всех областях, где активные компоненты, которые нерастворимы или только умеренно растворимы в воде, должны использоваться для определенных нанесений на людей и животных или в агрохимическом секторе или в водных препаратах, или их действие должно развиваться в водной среде.

Согласно изобретению термин "умеренно растворимы в воде" также включает фактически нерастворимые вещества и означает, что для растворения вещества в воде при 20°C требуется по меньшей мере от 30 до 100 г воды на г вещества. Это означает, например, что требуется по меньшей мере 30 г, но во многих случаях также по меньшей мере 100 г воды на г вещества. В случае фактически нерастворимых веществ по меньшей мере 10 000 г воды требуется на г вещества.

Аналогично рассматриваемыми согласно изобретению являются агрохимические активные компоненты для обработки против вредных организмов, такие как, например, инсектициды, гербициды или фунгициды, и вещества для роста растений или агенты для обработки семян.

Настоящим изобретением дополнительно предоставлены, в частности, амфифильные соединения для применения в качестве ингибитора кристаллизации для агрохимических препаратов. Они имеют свойство ингибировать кристаллизацию умеренно растворимых активных компонентов, применяемых в составах защиты сельскохозяйственных культур (также называемые пестициды или агрохимические активные компоненты).

В варианте осуществления настоящего изобретения сополимеры могут применяться в качестве ингибиторов кристаллизации в агрохимических препаратах.

Настоящее изобретение, следовательно, также предоставляет агрохимические препараты, которые включают по меньшей мере один сополимер согласно изобретению в качестве ингибиторов кристаллизации и по меньшей мере один умеренно растворимый пестицид.

Термин "умеренно растворимый пестицид" относится здесь к пестициду, который умеренно растворим в воде. Согласно изобретению, как уже упомянуто выше, термин "умеренно растворимый в воде" здесь также включает фактически нерастворимые вещества и означает, что для растворения пестицида в воде при 20°C требуется по меньшей мере от 30 до 100 г воды на г пестицида, предпочтительно по меньшей мере 100 г воды на 1 г пестицида. В случае фактически нерастворимых пестицидов требуются по меньшей мере 10000 г воды на г вещества.

Пестициды и агрохимические активные компоненты известны специалисту в данной области техники из литературы. Термин "пестицид" означает здесь по меньшей мере один активный компонент, выбранный из группы инсектицидов, фунгицидов, гербицидов и/или сафенеров (см. Pesticide Manual, 13th Ed. (2003)).

Примерами умеренно растворимых пестицидов являются инсектициды, фунгициды, гербициды и/или сафенеры, перечисленные ниже.

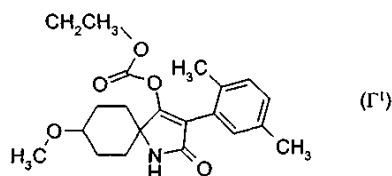
Следующий список умеренно растворимых инсектицидов показывает возможно активные компоненты, но не должен быть ограничен им:

А.1. органо(тио)фосфаты: азинфосметил, хлорпирифос, хлорпирифосметил, хлорфенвинфос, диазинон, дисульфотон, этион, фенитротрион, фентион, изоксатион, малатион, метидатион, метилпаратион, оксиметонметил, параоксон, паратион, фентоат, фозалон, фосмет, фосфамидон, фонат, фоксим, пиримифосметил, профенофос, протиофос, сульпрофос, тетрафлорвинфос, тебуфос, триазофос, трихлорфон;

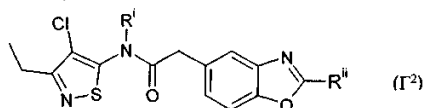
А.2. карбаматы: аланикарб, бендиокарб, бенфуракарб, карбарил, карбофуран, карбосульфат, феноксикарб, фуратиокарб, метиокарб, метомил, оксамил, пиримикарб, тиодикарб, триазамат;

А.3. пиретроиды: аллетрин, бифентрин, цифлутрин, цигалотрин, цифенотрин, циперметрин, альфа-циперметрин, бета-циперметрин, зета-циперметрин, дельтаметрин, эсфенвалерат, этофенпрокс, фенпропатрин, фенвалерат, имипротрин, перметрин-цигалотрин, перметрин, праллетрин, пиретрин I и II, ресметрин, силафлуофен, тау-флувалинат, тефлутрин, тетраметрин, трилометрин, трансфлутрин;

А.4. регуляторы роста: а) ингибиторы синтеза хитина: бензоилмочевина: хлорфлуазурон, цирамазин, дибензофуран, флуциклоксурон, флуфеноксурон, гексафлумурон, луфенурон, новалурон, тефлубензурон, трифлумурон; бупрофезин, диофеновал, гекситиазол, этоксазол, хлофентазин; б) антагонисты экдизона: галофенозид, метоксифенозид, тебуфенозид, азадирахтин; с) ювеноиды: пирипроксифен, метопрен, феноксикарб; d) ингибиторы биосинтеза липидов: спироциклофен, спиромесифен, производное тетраеновой кислоты формулы Г¹

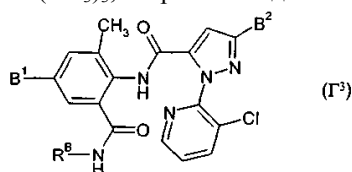


- А.5. агонисты/антагонисты никотинового рецептора: клотианидин, динотефуран, тиаклоприд;
 А.6. GABA антагонисты: ацетопрол, эндосульфат, этипрол, фипронил, ванилпрол;
 А.7. макролидные инсектициды: абамектин, эмабектин, милбектин, лепимектин, спиносат;
 А.8. METI акарициды: фензаквин, пиридабен, тебуфенпирад, толфенпирад;
 А.9. METI II и III соединения: ацеквиноцил, флуациприм, гидраметилнон;
 А.10. расщепляющие соединения: хлорфенапир;
 А.11. ингибиторы окислительного фосфорилирования: цигексатин, диафентиурон, фенбутатин оксид, пропаргит;
 А.12. соединения, которые нарушают процесс линьки: циромазин;
 А.13. ингибиторы оксидаз со смешанными функциями: пиперонилбутоксид;
 А.14. блокаторы натриевых каналов: индосакарб, метафлумизон;
 А.15. разные: бенклотиаз, бифеназат, флониамид, пиридалил, пиметрозин, сера, тиоциклам и соединения аминоизотиазола формулы Г²,



где Rⁱ означает -CH₂OCH₂CH₃ или Н и

Rⁱⁱ означает CF₂CF₂CF₃ или CH₂CH(CH₃)₃, антриламиные соединения формулы Г³



где B¹ означает водород или хлор, B² означает бром или CF₃ и R^B означает CH₃ или CH(CH₃)₂, и соединения малонитрила, как описано в JP 2002284608, WO 02/89579, WO 02/90320, WO 02/90321, WO 04/06677, WO 04/20399 или JP 200499597, N-R'-2,2-дигало-1-R''циклопропанкарбоксамид-2-(2,6-дихлор-α,α,α-трифтор-п-толил)гидразон или N-R'-2,2-ди(R''')пропионамид-2-(2,6-дихлор-α,α,α-трифтор-п-толил)гидразон, в котором R' означает метил или этил, гало означает хлор или бром, R'' означает водород или метил и R''' означает метил или этил.

Следующий список умеренно растворимых фунгицидов показывает возможно активные компоненты, но не должен быть ограничен ими:

1. Стробилурины

азоксистробин, димоксистробин, энестробурин, флуоксистробин, крезоксим-метил, метоминостробин, пикоксистробин, пираклостробин, трифлуксистробин, орикастробин, метил-(2-хлор-5-[1-(3-метилбензилоксиимино)этил]бензил)карбамат, метил-(2-хлор-5-[1-(6-метилпиридин-2-илметоксиимино)этил]бензил)карбамат, метил 2-(орто-((2,5-диметилфенилоксиметил)-фенил)-3-метоксиакрилат;

2. Карбоксамиды

карбоксанилиды: беналаксил, беноданил, боскалид, карбоксин, мепронил, фенфурам, фенгексамид, флутоланил, фураметпир, металаксил, офурас, оксациксил, оксикарбоксин, пентиопирад, тифлузамид, тиадинил, N-(4'-бромбифенил-2-ил)-4-дифторметил-2-метилтиазол-5-карбоксамид, N-(4'-трифторметилбифенил-2-ил)-4-дифторметил-2-метилтиазол-5-карбоксамид, N-(4'-хлор-3'-фторбифенил-2-ил)-4-дифторметил-2-метилтиазол-5-карбоксамид, N-(3',4'-дихлор-4-фторбифенил-2-ил)-3-дифторметил-1-метилпиразол-4-карбоксамид, N-(2-цианофенил)-3,4-дихлоризотиазол-5-карбоксамид; N-(3',4'-дихлор-5-фторбифенил-2-ил)-3-дифторметил-1-метилпиразол-4-карбоксамид, N-(2-бициклопропил-2-илфенил)-3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоксамид;

в дополнительном варианте осуществления примерами карбоксанилидов являются беналаксил-М, бикафен, изотианил, киралаксил, теклофалам, 2-амино-4-метилтиазол-5-карбоксанилид, 2-хлор-N-(1,1,3-триметилпиперидин-4-ил)никотинамид, N-(3',4'-дихлор-5-фторбифенил-2-ил)-3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоксамид, N-[2-(1,3-диметилбутил)фенил]-5-фтор-1,3-диметил-1Н-пиразол-4-карбоксамид, N-(4'-хлор-3',5-дифторбифенил-2-ил)-3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоксамид, N-(4'-хлор-3',5-дифторбифенил-2-ил)-3-трифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоксамид, N-(3',4'-дихлор-5-фторбифенил-2-ил)-3-трифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоксамид, N-(3',5-дифтор-4'-метилбифенил-2-ил)-3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоксамид, N-(3',5-дифтор-4'-метилбифенил-2-ил)-3-трифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоксамид, N-(2-бициклопропил-2-илфенил)-3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоксамид, N-(цис-2-бициклопропил-2-илфенил)-3-дифторметил-1-метил-1Н-

пиразол-4-карбоксамид, N-(транс-2-бициклопропил-2-илфенил)-3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоксамид;

морфолиды карбоновых кислот: диметоморф, флуморф;

бензамиды: флуметовер, флуопиколоид (пиклобензамид), зоксамид;

в дополнительном варианте осуществления один пример бензида представляет собой N-(3-этил-3,5,5-триметилциклогексил)-3-формиламино-2-гидроксibenзамид;

другие карбоксамиды: карпропамид, диклоцимет, мандипропамид, N-(2-(4-[3-(4-хлорфенил)-проп-2-инилокси]-3-метоксифенил)этил)-2-метансульфониламино-3-метилбутирамид, N-(2-(4-[3-(4-хлорфенил)проп-2-инилокси]-3-метоксифенил)этил)-2-этансульфониламино-3-метилбутирамид, N-(3',4'-дихлор-5-фторбифенил-2-ил)-3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоксамид и N-(2-бициклопропил-2-илфенил)-3-дифторметил-1-метил-1Н-пиразол-4-карбоксамид; в дополнительном варианте осуществления примерами других карбоксамидов являются окситетрациклин, силтиофарм, N-(6-метоксипиридин-3-ил)-циклопропанкарбоксамид;

3. Азолы

триазолы: битертанол, бромуконазол, ципроконазол, дифенокконазол, диниконазол, еникконазол, эпоксиконазол, фенбуконазол, флусилазол, флухинконазол, флутриафол, гексаконазол, имибенконазол, ипконазол, метконазол, миклобутанил, пенконазол, пропиконазол, протиоконазол, семиконазол, тебуконазол, тетраконазол, триадименол, триадимефон, тритиконазол;

имидазолы: циазофамид, имазаил, пефуразоат, прохлораз, трифлумизол;

бензимидазолы: беномил, карбендазим, флубендазол, тиабендазол;

другие: этабоксам, этридазол, гимексазол;

4. Азот-содержащие гетероциклические соединения:

пиридины: флуазинам, пирифенокс, 3-[5-(4-хлорфенил)-2,3-диметилизоксазолидин-3-ил]пиридин;

пиримидины: бупиримат, ципродинил, феримзон, фенаримол, мепанипирим, нуаримол, пириметанил;

пиперазины: трифорин;

пирролы: флудиоксонил, фенпиклонил;

морфолины: алдиморф, додеморф, фенпропиморф, тридеморф;

дикарбоксимиды: ипродион, процимидон, винклозолин;

другие: ацибензолар-S-метил, анилазин, каптан, каптафол, дазомет, дикломезин, феноксанил, фолпет, фенпропидин, фамоксадон, фенамидон, октилинон, пробеназол, проквиназид, квиноксифен, трициклазол, 5-хлор-7-(4-метилпиперидин-1-ил)-6-(2,4,6-трифторфенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-a]пиримидин, 2-бутоксигидро-6-йод-3-пропилхромен-4-он, N-диметил-3-(3-бром-6-фтор-2-метилиндо-1-сульфонил)-[1,2,4]триазол-1-сульфонамид;

5. Карбаматы и дитиокарбаматы

карбаматы: диэтофенкарб, флубентиаваликарб, ипроваликарб, пропамокарб, метил 3-(4-хлорфенил)-3-(2-изопропоксикарбониламино-3-метилбутириламино)пропионат, 4-фторфенил-N-(1-(4-цианофенил)-этансульфонил)-бут-2-ил)карбамат;

6. Другие фунгициды

металлоорганические соединения: соли фентина;

сера-содержащие гетероциклические соединения: изопротиолан, дитианон;

фосфорорганические соединения: эдифенфос, фосетил, фосетил-алюминий, ипробенфос, пиразофос, толклофосметил, фосфористая кислота и ее соли;

хлорорганические соединения: тиофанат метил, хлороталонил, дихлофлуанид, толилфлуанид, флусульфамид, фталид, гексахлорбензол, пенцикурон, квинтозен;

нитрофенильные производные: бинапакрил, динокап, динобутон;

другие: спирокамин, цифлufenамид, цимоксанил, метрафенон.

Следующий список умеренно растворимых гербицидов показывает возможно активные компоненты, но не должен быть ограничен ими:

Соединения, которые ингибируют биосинтез липидов, например хлоразифоп, клодинафоп, клофор, цигалофоп, циклофоп, феноксапроп, феноксапроп-Р, фентиапроп, флуазифоп, флуазифоп-Р, галоксифоп, галоксифоп-Р, изоксапирифоп, метамифоп, пропаквизафоп, квизалофоп, квизалофоп-Р, трифоп и их эфиры, бутроксидам, циклоксидим, профоксидим, сетоксидим, тепралоксидим, тралоксидим, бутилат, циклоат, диаллат, димепиперат, ЕРТС, эспрокарб, этиолат, изополинат, метиобенкарб, молинат, орбенкарб, пебулат, просульфоккарб, сульфаллат, тиобенкарб, тиокарбазил, триаллат, вернолат, бенфуресат, этофумесат и бенсулид;

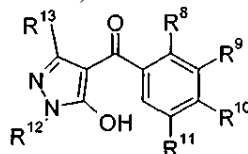
Ингибиторы ALS (ацеталактат-синтазы), такие как амидоцепаон, азимцепаон, бенцепаон, хлоримурон, хлорцепаон, циоцепаон, циклосульфамурон, этаметцепаон, этоксицепаон, флазацепаон, флупирцепаон, форамцепаон, галоцепаон, имазоцепаон, йодоцепаон, мезоцепаон, метцепаон, никоцепаон, оксацепаон, примицепаон, процепаон, пиразоцепаон, римцепаон, сульфометурон, сульфоцепаон, тифенцепаон, триацепаон, трибенурон, трифлорксицепаон, трифлуцепаон, тритоцепаон, имазаметабенз, имазамокс, имазапик, имазаквин, имазетаквин, клорансулам, диклосулам, флорасулам, флуметсулам, метосулам, пеноксулам, биспирибак, пириминобак, пропоксикарбазон, флукарбазон, пирибензоксим, пирифта-

лид и пиритиобак; если pH составляет < 8;

Соединения, которые ингибируют фотосинтез, такие как атратон, атразин, аметрин, азипротрин, цианазин, цианатрин, хлоразин, ципразин, десметрин, диметаметрин, дипропетрин, эглиназин, ипазин, мезопразин, метометон, метопротрин, проциазин, проглиназин, прометон, прометрин, пропазин, себутилазин, секбуметон, симазин, симетон, симетрин, тербуметон, тербуталазин и тербутрин;

Ингибиторы протопорфириноген-IX оксидазы, такие как ацифлуофен, бифенокс, хлометоксифен, хлорнитрофен, этоксифен, фтордифен, фторгликофен, фторнитрофен, фомесафен, фурилоксифен, гало-сафен, лактофен, нитрофен, нитрофлуофен, оксифлуофен, флуазоат, пирафлуфен, цинидон-этил, флумиклорак, флумиоксазин, флумипропин, флутиацет, тидиазимин, оксадиазон, оксадиаргил, азафенидин, карфентразон, сульфентразон, пентоксазон, бензфендизон, бутафенацил, пираклонил, профлуазол, флуфенпир, флупропацил, нипираклофен и этнипромид;

Гербициды, такие как метфлуразон, норфлуразон, флуфеникан, дифлуфеникан, пиколинафен, бефлубутамид, флуридон, флуорохлоридон, флуртамон, мезотрион, сулькотрион, изоксахлортол, изоксафлутол, бензофенап, пиразолинат, пиразоксифен, бензобициклон, амитрол, кломазон, аклонифен, 4-(3-трифторметилфенокси)-2-(4-трифторметилфенил)пиримидин, и 3-гетероцикл-замещенные бензоильные производные формулы (ср. WO-A-96/26202, WO-A-97/41116, WO-A-97/41117 и WO-A-97/41118)



в которой заместители R^8 - R^{13} имеют следующие значения:

R^8 , R^{10} означают водород, галоген, C_1 - C_6 -алкил, C_1 - C_6 -галоалкил, C_1 - C_6 -алкоксигруппу, C_1 - C_6 -галоалкоксигруппу, C_1 - C_6 -алкилтиогруппу, C_1 - C_6 -алкилсульфинил или C_1 - C_6 -алкилсульфонил;

R^9 означает гетероциклический радикал из группы, включающей тиазол-2-ил, тиазол-4-ил, тиазол-5-ил, изоксазол-3-ил, изоксазол-4-ил, изоксазол-5-ил, 4,5-дигидроизоксазол-3-ил, 4,5-дигидроизоксазол-4-ил и 4,5-дигидроизоксазол-5-ил, в котором обозначенные радикалы могут нести один или более заместителей, например могут быть моно-, ди-, три- или тетразамещенными галогеном, C_1 - C_4 -алкилом, C_1 - C_4 -алкоксигруппами, C_1 - C_4 -галоалкилами, C_1 - C_4 -галоалкоксигруппами или C_1 - C_4 -алкилтиогруппами;

R^{11} = водород, галоген или C_1 - C_6 -алкил;

R^{12} = C_1 - C_6 -алкил;

R^{13} = водород или C_1 - C_6 -алкил.

Если pH составляет < 8.

Ингибиторы митоза, такие как бенфлуралин, бутралин, динитрамин, эталфлуралин, флухлоралин, изопропалин, металпропалин, нитралин, оризалин, пендиметалин, продиамин, профлуралин, трифлуралин, ампрофос-метил, бутаифос, дитиопир, тиазопир, пропизамид, хлортал, карбетамид, хлорпрофам и профам;

Ингибиторы VLCFA (синтеза жирных кислот с очень длинными цепями), такие как ацетохлор, ала-хлор, бутахлор, бутенахлор, делахлор, диэтилат, диметахлор, диметенамид, диметенамид-Р, метазахлор, метолахлор, S-метолахлор, претилахлор, пропизохлор, принахлор, тербухлор, тенилхлор, ксилахлор, CDEA, эпроназ, дифенамид, напропамид, напроанилид, петоксамид, флуфенацет, мефенацет, фентразамид, анилофос, пиперофос, кафенстрол, инданофан и тридифан;

Ингибиторы биосинтеза целлюлозы, такие как дихлобенил, хлортиамид, изоксабен и флупоксам;

Гербициды, такие как динофенат, динопроп, диносам, диносеб, динотерб, DNOC, этинофен и меди-нотерб;

Кроме того: бензоилпроп, флампроп, флампроп-М, бромобутид, хлорфлуренол, цинметилин, метилдимрон, этобензанид, пирибутикарб, оксазикломефон, триазилам и метилбромид.

Следующий список показывает возможные умеренно растворимые сафенеры, но не должен быть ограничен им:

беноксакор, клоквиноцет, циометринил, дициклонон, диэтолат, фенхлоразол, фенклорим, флура-зол, флуксофеним, фурилазол, изоксидифен, мефенпир, мефенат, нафтойный ангидрид, 2,2,5-триметил-3-(дихлорацетил)-1,3-оксазолидин (R-29148), 4-(дихлорацетил)-1-окса-4-азаспиро[4.5]декан (AD-67; MON 4660) и оксабетринил.

Предпочтительными фунгицидами являются триазолы, такие как битертанол, бромуконазол, ци-проконазол, дифенокконазол, диниконазол, енилконазол, эпоксиконазол, фенбуконазол, флусилазол, флу-хинконазол, флутриафол, гексаконазол, имибенконазол, ипконазол, метконазол, миклобутанил, пенкона-зол, пропиконазол, протиокконазол, семиконазол, тебуконазол, тетраконазол, триадименол, триадимефон, тритиконазол, стробилурин, такой как азоксистробин, димоксистробин, энестробурин, флуоксастробин, крезоксим-метил, метоминостробин, пикоксистробин, пиракlostробин, трифлуксистробин, орисастро-бин, метил-(2-хлор-5-[1-(3-метилбензилоксиимино)этил]бензил)карбамат, метил-(2-хлор-5-[1-(6-метилпиридин-2-илметоксиимино)этил]бензил)карбамат, метил-2-(орто-((2,5-диметилфенилоксимети-

лен)фенил)-3-метоксиакрилат и 5-хлор-7-(4-метилпиперидин-1-ил)-6-(2,4,6-трифторфенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин и боскалид.

Наиболее особенно предпочтительными фунгицидами являются эпоксиконазол, метконазол, пираклостробин, крезоксим-метил и 5-хлор-7-(4-метилпиперидин-1-ил)-6-(2,4,6-трифторфенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин и боскалид.

Предпочтительными инсектицидами являются метафлумизон, фипронил и альфа-циперметрин.

В дополнительном предпочтительном варианте осуществления смеси, включающие по меньшей мере два разных триазола, являются предпочтительными, в особенности смеси, включающие метконазол и эпоксиконазол, метконазол и протиокконазол, или эпоксиконазол и протиокконазол.

В дополнительном предпочтительном варианте осуществления предпочтительными являются смеси, включающие по меньшей мере один триазол и по меньшей мере один стробилурин. В особенности, предпочтительными являются смеси, включающие пираклостробин и эпоксиконазол, и смеси, включающие пираклостробин и метконазол.

В дополнительном предпочтительном варианте осуществления предпочтительными являются смеси, включающие по меньшей мере один триазол и по меньшей мере один карбоксамид. В особенности, предпочтение отдают смесям, которые включают по меньшей мере один триазол, по меньшей мере один карбоксамид и по меньшей мере один стробилурин.

В агрохимических препаратах массовое соотношение полимера:активного компонента составляет 1:10 (мас./мас.) к 100:1 (мас./мас.), предпочтительно 1:2 (мас./мас.) до 50:1 (мас./мас.), особенно предпочтительно 1:1 (мас./мас.) до 10:1 (мас./мас.), особенно предпочтительно 2:1 (мас./мас.) до 10:1 (мас./мас.).

Агрохимические препараты, кроме того, могут также включать вспомогательные средства, общепринятые для состава пестицидов, выбор вспомогательных средств определяется отдельной формой нанесения и активным компонентом.

Как правило, количество применяемых вспомогательных средств составляет между 0 и 60 мас.%, предпочтительно 0,1 и 30 мас.%.

Примерами вспомогательных средств подходящих для состава пестицидов являются растворители, твердые носители, поверхностно-активные вещества (такие как дополнительные солюбилизаторы, защитные коллоиды, смачивающие средства и адгезивы), органические и неорганические загустители, бактерициды, антифризы, пеногасители.

Примерами загустителей (т.е. соединений, которые дают составу измененную текучесть, то есть высокую вязкость в состоянии покоя и низкую вязкость в движущемся состоянии), являются полисахариды, а также органические и неорганические многослойные минералы, такие как ксантановая камедь (Kelzan® от Kelco), Rhodopol® 23 (Rhône Poulenc) или Veegum® (R.T. Vanderbilt) или Attaclay® (Engelhardt).

Примерами пеногасителей являются эмульсии на основе силикона (такие как, например, Silikon® SRE, Wacker или Rhodorsil® от Rhodia), длинноцепочечные спирты, жирные кислоты, соли жирных кислот, фторорганические соединения и их смеси.

Примерами бактерицидов являются бактерициды на основе дихлорфена и полуформаль бензилового спирта (Proxel® от ICI или Acticide® RS от Thor Chemie и Kathon® MK от Rohm & Haas) и производные изотиазолинона, такие как алкилизотиазолиноны и бензизотиазолиноны (Acticide MBS от Thor Chemie).

Примерами антифризов являются этиленгликоль, пропиленгликоль, мочевины или глицерин.

Подходящими растворителями являются органические растворители, такие как фракции нефти с точкой кипения от средней до высокой температур, такие как керосин и дизельное топливо, так же каменноугольная смола, и масла растительного или животного происхождения, алифатические, циклические и ароматические углеводороды, например парафины, тетрагидронафталин, алкилированные нафталины и их производные, алкилированные бензолы и их производные, спирты, такие как метанол, этанол, пропанол, бутанол и циклогексанол, кетоны, такие как циклогексанон, сильно полярные растворители, например амины, такие как N-метилпирролидон, и смеси вышеприведенных растворителей и воды, а также смеси воды и органических растворителей.

Твердыми носителями являются минеральные грунты, такие как кремнеземы, силикагели, силикаты, тальк, каолин, известняк, известь, мел, болус, лесс, глина, доломит, диатомовая земля, сульфат кальция и сульфат магния, оксид магния, измельченная пластмасса, удобрения, такие как сульфат аммония, фосфат аммония, нитрат аммония, мочевины и продукты переработки овощей, такие как мука, мука из древесной коры, древесная мука, мука из ореховой скорлупы, измельченная целлюлоза или другие твердые носители.

Подходящими поверхностно-активными веществами (адъюванты, смачивающие средства, адгезивы, диспергаторы или эмульгаторы) являются соли щелочных металлов, соли щелочно-земельных металлов, аммониевые соли ароматических сульфоновых кислот, например лигнин (марки Borresperse Borregaard), фенол, нафталин (марки Morwet, Akzo Nobel) и дибутилнафталинсульфоновой кислоты (марки Nokal BASF), и жирных кислот, алкил- и алкиларилсульфонаты, алкил сульфаты, сульфаты лаурилового

спирта и сульфаты жирных спиртов, и соли сульфированных гекса-, гепта- и октадеканолов, и эфиров жирных спиртов и гликолей, продукты конденсации сульфированного нафталина и его производных с формальдегидом, продукты конденсации нафталина или нафталинсульфоновой кислоты с фенолом и формальдегидом, полиоксиэтилен октилфениловый эфир, этоксилированный изеокил-, октил- или нонилфенол, алкилфенил, трибутилфенил полигликолевые эфиры, алкиларил полиэфиро-спирты, изотридециловый спирт, конденсаты жирных спиртов и этиленоксида, этоксилированное касторовое масло, полиоксиэтилен или полиоксипропилен алкиловые эфиры, ацетат эфира лаурилового спирта и полигликоля, эфиры сорбитола, лигнин сульфитные промывные воды, и протеины, денатурированные протеины, полисахариды (например, метилцеллюлоза), гидрофобно модифицированные крахмалы, поливиниловый спирт (марки Mowiol Clariant), поликарбоксилат (BASF марки Sokalan), полиалкоксилаты, поливиниламин (BASF марки Lupamin), полиэтиленмин (BASF марки Lupasol), поливинилпирролидон и их сополимеры.

Примерами различных типов агрохимических препаратов, в которых могут применяться сополимеры, согласно изобретению являются пасты, пастилы, смачивающиеся порошки, дустовые (WP, SP, SS, WS, DP, DS) или гранулированные (WG, GR, FG, GG, MG) или таблетированные препараты (TB, WT), которые могут быть или растворимыми, или диспергируемыми (смачивающимися) в воде.

Агрохимические препараты (например, OD, FS, WG, SG, WP, SP, SS, WS, GF) применяются в основном в разбавленном состоянии. Типы препаратов, такие как DP, DS, GR, FG, GG, MG, применяют обычно чистыми.

Предпочтение отдают вышеобозначенным типам агрохимических препаратов WG, WP, GR, WT и TB.

Производство агрохимических препаратов и технология, требуемая для него, известны специалистам в данной области техники (см. US 3060084, EP-A 707445 (для жидких концентратов), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, Dec. 4, 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, pp. 8-57 и следующее WO 91/13546, US 4,172,714, US 4,144,050, US 3,920,442, US 5,180,587, US 5,232,701, US 5,208,030, GB 2,095,558, US 3,299,566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Hance et al., Weed Control Handbook, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 и Mollet H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), 2001).

Все из вариантов осуществления вышеизложенных агрохимических препаратов упоминаемы ниже как "агрохимические препараты согласно изобретению".

Настоящее изобретение также заявляет способы борьбы с нежелательным ростом растений, где нежелательные растения, почву, на которой растут нежелательные растения, или их семена обрабатывают агрохимическим препаратом согласно изобретению.

Кроме того, настоящее изобретение заявляет способы борьбы с нежелательным насекомым или нападением клещей на растениях и/или для борьбы с фитопатогенными грибами, где грибы/насекомых, их среду обитания или растения или почву, которая будет защищена от грибкового нападения или нападения насекомых, и растения, почву, на которой растут растения, или их семена обрабатывают агрохимическим препаратом согласно изобретению.

Термин фитопатогенные грибы описывает, но не ограничен, следующими видами: виды *Alternaria* на рисе, овощах, сое, семенах рапса, сахарной свекле и фруктах, виды *Arphanomyces* на сахарной свекле и овощах, виды *Bipolaris* и *Drechslera* на кукурузе, зерновых, рисе и культурных газонных травах, *Blumeria graminis* (настоящая мучнистая роса) на зерновых, *Botrytis cinerea* (серая плесень) на клубнике, овощах, культурных цветковых растениях, винограде, *Bremia lactucae* на салат-латуке, виды *Cercospora* на кукурузе, сое и сахарной свекле, виды *Cochliobolus* на кукурузе, зерновых, рисе (например, *Cochliobolus sativus* на зерновых, *Cochliobolus miyabeanus* на кукурузе), виды *Colletotrichum* на сое и хлопке, виды *Drechslera* на зерновых и кукурузе, виды *Exserohilum* на кукурузе, *Erysiphe cichoracearum* и *Sphaerotheca fuliginea* на огурцах, *Erysiphe necator* на винограде, виды *Fusarium* и *Verticillium* на различных растениях, *Gaeumannomyces graminis* на зерновых, виды *Gibberella* на зерновых и рисе (например, *Gibberella fujikuroi* на рисе, *Gibberella zeae* на зерновых), grainstaining complex на рисе, *Microdochium nivale* на зерновых, виды *Mycosphaerella* на зерновых, бананах и арахисе, *Phakopsora pachyrhizi* и *Phakopsora meibomia* на сое, виды *Phomopsis* на сое и подсолнечнике, *Phytophthora infestans* на картофеле и помидорах, *Plasmopara viticola* на винограде, *Podosphaera leucotricha* на яблоках, *Pseudocercospora herpotrichoides* на пшенице и ячмене, виды *Pseudoperonospora* на хмеле и огурцах, виды *Puccinia* на зерновых и кукурузе, виды *Pyrenophora* на зерновых, *Pyricularia oryzae* на рисе, *Cochliobolus miyabeanus* и *Corticium sasakii* (*Rhizoctonia solani*), *Fusarium semitectum* (и/или *moniliforme*), *Cercospora oryzae*, *Sarocladium oryzae*, *S. attenuatum*, *Entyloma oryzae*, *Gibberella fujikuroi* ("баканаз"), комплекс Grainstaining (различные патогены), виды *Bipolaris*, виды *Drechslera* и *Pythium* и виды *Rhizoctonia* на рисе, кукурузе, хлопке, подсолнечнике, семенах рапса (каноле, масличном рапсе), овощах, газонных травах, орехах и других растениях, *Rhizoctonia solani* на картофеле, виды *Sclerotinia* на сортах семян рапса (каноле/масличном рапсе) и подсолнечнике, *Septoria tritici* и *Stagonospora nodorum* на пшенице, *Uncinula necator* на винограде, *Sphaelotheca reiliana* на кукурузе, виды *Thielaviopsis* на сое и хлопке, виды *Tilletia* на зерновых, виды *Ustilago* на зерновых, кукурузе.

зе, сахарной свекле и виды *Venturia* (парша) на яблоках и грушах;

Термин нежелательные насекомые или клещи описывает, но не ограничен, следующими родами:

Многоножки (*Diplopoda*), например виды *Blaniulus*;

Муравьи (*Hymenoptera*), например *Atta capiguara*, *Atta cephalotes*, *Atta laevigata*, *Atta robusta*, *Atta sexdens*, *Atta texana*, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata*, *Solenopsis invicta*, виды *Pogonomyrmex* и *Pheidole megacephala*;

Жуки (*Coleoptera*), например *Agrilus sinuatus*, *Agriotes lineatus*, *Agriotes obscurus* и другие виды *Agriotes*, *Amphimallus solstitialis*, *Anisandrus dispar*, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Aracanthus morei*, *Atomaria linearis*, виды *Blapstinus*, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bothynoderes punctiventris*, *Bruchus rufimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cassida nebulosa*, *Cerotoma trifurcata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Ceuthorrhynchus napi*, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vespertinus* и другие виды *Conoderus*, *Conorhynchus mendicus*, *Crioceris asparagi*, *Cylindrocopturus adpersus*, *Diabrotica (longicornis) barberi*, *Diabrotica semi-punctata*, *Diabrotica speciosa*, *Diabrotica undecimpunctata*, *Diabrotica virgifera* и другие виды *Diabrotica*, виды *Eleodes*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera brunneipennis*, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*, *Lema melanopus*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonius californicus* и другие виды *Limonius*, *Lissorhoptrus oryzophilus*, *Listronotus bonariensis*, *Melanotus communis* и другие виды *Melanotus*, *Meligethes aeneus*, *Melolontha hippocastani*, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*, *Ortiorrhynchus sulcatus*, *Oryzophagus oryzae*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Oulema oryzae*, *Phaedon cochleariae*, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllophaga cuyabana* и другие виды *Phyllophaga*, *Phyllopertha horticola*, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, и другие виды *Phyllotreta*, *Popillia japonica*, *Promecops carinicornis*, *Premnotypes vorax*, виды *Psylliodes*, *Sitona lineatus*, *Sitophilus granaria*, *Sternechus pinguis*, *Sternechus subsignatus*, и *Tanymechus palliatus* и другие виды *Tanymechus*;

Мухи (*Diptera*), например *Agromyza oryzae*, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chrysomya macellaria*, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia anthropophaga*, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassicae*, *Delia antiqua*, *Delia coarctata*, *Delia platura*, *Delia radicum*, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Geomyza tripunctata*, *Glossina morsitans*, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hypoderma lineata*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifolii*, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria pectoralis*, *Mayetiola destructor*, *Muscina stabulans*, *Oestrus ovis*, *Opomyza florum*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia antiqua*, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Progonia leyoscanii*, *Psila rosae*, *Rhagoletis cerasi*, *Rhagoletis pomonella*, *Tabanus bovinus*, *Tetanops myopaeformis*, *Tipula oleracea* и *Tipula paludosa*;

Полужесткокрылые (*Heteroptera*), например *Acrosternum hilare*, *Blissus leucopterus*, *Cicadellidae*, например *Empoasca fabae*, *Chrysomelidae*, *Cyrtopeltis notatus*, *Delpahcidae*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus intermedius*, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*, *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, виды *Nephotettix*, *Nezara viridula*, *Pentatomidae*, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis* и *Thyanta perditor*;

Тля и другие равнокрылые, например *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis forbesi*, *Aphis glycines*, *Aphis gossypii*, *Aphis grossulariae*, *Aphis pomi*, *Aphis schneideri*, *Aphis spiraeicola*, *Aphis sambuci*, *Acyrtosiphon pisum*, *Aulacorthum solani*, *Brachycaudus cardui*, *Brachycaudus helichrysi*, *Brachycaudus persicae*, *Brachycaudus prunicola*, *Brevicoryne brassicae*, *Capitophorus horni*, *Cerosiphia gossypii*, *Chaetosiphon fragaefolii*, *Cryptomyzus ribis*, *Dreyfusia nordmannianae*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radicola*, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Dysaphis plantaginea*, *Dysaphis pyri*, *Empoasca fabae*, *Hyperomyzus pruni*, *Hyperomyzus lactucae*, *Macrosiphum avenae*, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura viciae*, *Melanaphis pyrahus*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes (Myzus) persicae*, *Myzus ascalonicus*, *Myzus cerasi*, *Myzus varians*, *Nasonovia ribis-nigri*, *Nilaparvata lugens*, *Pemphigus bursarius*, *Pemphigus populivenerae*, и другие виды *Pemphigus*, *Perkinsiella saccharicida*, *Phorodon humuli*, *Psyllidae*, например *Psylla mali*, *Psylla piri* и другие виды *Psylla*, *Rhopalomyzus ascalonicus*, *Rhopalosiphum maidis*, *Rhopalosiphum padi*, *Rhopalosiphum insertum*; *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schizaphis graminum*, *Schizoneura lanuginosa*, *Sitobion avenae*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Toxoptera aurantiiand*, и *Viteus vitifolii*; Чешуекрылые, например *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum* и другие виды *Agrotis*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimatobia brumata*, *Chilo suppressalis* и другие виды *Chilo*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidentalis*, *Cirphis unipuncta*, *Cnaphlocrocis medinalis*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Diaphania nitidalis*, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmopalpus lignosellus*, *Eupoecilia ambiguella*, виды *Еихоя*, *Evetria bouliana*, *Feltia subterranea*, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Grapholitha molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Heliothis zea*, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*, *Hyponomeuta malinellus*, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscellaria*, *Laphygma exigua*, *Lerodea eufala*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera scitella*, *Lithocolletis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticticalis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*, *Malacosoma neustria*, *Mamestra brassicae*, *Momphidae*, *Orgyia pseudotsugata*, *Ostrinia nubilalis*, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*, *Peridroma saucia*, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*, *Phyllocnistis citrella*, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plutella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*, *Scrobipalpula absoluta*, *Sesamia nonagrioides* и другие виды *Sesamia*, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pilleriana*, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera litura*,

Thaumtopoea pityocampa, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia ni* и *Zeiraphera canadensis*;

Прямкрылые, например настоящие саранчовые, *Acheta domestica*, *Blatta orientalis*, *Blattella germanica*, *Forficula auricularia*, *Gryllotalpa gryllotalpa*, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melanoplus femur-rubrum*, *Melanoplus mexicanus*, *Melanoplus sanguinipes*, *Melanoplus spretus*, *Nomadacris septemfasciata*, *Periplaneta americana*, *Schistocerca americana*, *Schistocerca peregrina*, *Stauronotus maroccanus* и *Tachycines asynamorus*;

Термиты (Isoptera), например *Calotermes flavicollis*, виды *Coptotermes*, *Dalbulus maidis*, *Leucotermes flavipes*, *Macrotermes gilvus*, *Reticulitermes lucifugus* и *Termes natalensis*;

Бахромчатокрылые (Thysanoptera), например *Frankliniella fusca*, *Frankliniella occidentalis*, *Frankliniella tritici* и другие виды *Frankliniella*, *Scirtothrips citri*, *Thrips oryzae*, *Thrips palmi*, *Thrips simplex* и *Thrips tabaci*;

Arachnoidea, например паукообразные (Acarina), например из семейств *Argasidae*, *Ixodidae* и *Sarcoptidae*, например *Amblyomma americanum*, *Amblyomma variegatum*, *Argas persicus*, *Boophilus annulatus*, *Boophilus decoloratus*, *Boophilus microplus*, *Dermacentor silvarum*, *Hyalomma truncatum*, *Ixodes ricinus*, *Ixodes rubicundus*, *Ornithodoros moubata*, *Otobius megnini*, *Dermanyssus gallinae*, *Psoroptes ovis*, *Rhipicephalus appendiculatus*, *Rhipicephalus evertsi*, *Sarcoptes scabiei* и виды *Eriophyidae*, например *Aculus schlechtendali*, *Phyllocoptrata oleivora* и *Eriophyes sheldoni*; виды *Tarsonemidae*, например *Phytonemus pallidus* и *Polypogonotarsonemus latus*; виды *Tenuipalpidae*, напр. *Brevipalpus phoenicis*; виды *Tetranychidae*, например *Tetranychus cinnabarinus*, *Tetranychus kanzawai*, *Tetranychus pacificus*, *Tetranychus telarius* и *Tetranychus urticae*, *Panonychus ulmi*, *Panonychus citri* и *Oligonychus pratensis*;

Нематоды, особенно паразитирующие на растениях нематоды, например "яванские галловые" нематоды, *Meloidogyne hapla*, *Meloidogyne incognita*, *Meloidogyne javanica*, и другие виды *Meloidogyne*; цистообразующие нематоды, *Globodera rostochiensis* и другие виды *Globodera*; *Heterodera avenae*, *Heterodera glycines*, *Heterodera schachtii*, *Heterodera trifolii*, и другие виды *Heterodera*; галлообразующие семенные нематоды, виды *Anguina*; стеблевые и листовые нематоды, виды *Aphelenchoides*; жалящие нематоды, *Belonolaimus longicaudatus* и другие виды *Belonolaimus*; древесные нематоды, *Bursaphelenchus xylophilus* и другие виды *Bursaphelenchus*; кольчатые нематоды, виды *Criconema*, виды *Criconemella*, виды *Criconemoides*, виды *Mesocriconema*; стеблевые и луковичные нематоды, *Ditylenchus destructor*, *Ditylenchus dipsaci* и другие виды *Ditylenchus*; шолоносые нематоды, виды *Dolichodorus*; улиткоподобные нематоды, *Helicocotylenchus multicinctus* и другие виды *Helicocotylenchus*; оболочковые и оболочкоподобные нематоды, виды *Hemicycliophora* и виды *Hemicriconemoides*; виды *Hirshmanniella*;

ланцетоподобные нематоды, виды *Hoploaimus*; нематоды ненастоящих корневых наростов, виды *Nacobbus*; иглоподобные нематоды, *Longidorus elongatus* и другие виды *Longidorus*; вредные нематоды, *Pratylenchus neglectus*, *Pratylenchus penetrans*, *Pratylenchus curvatus*, *Pratylenchus goodeyi* и другие виды *Pratylenchus*; норовые нематоды, *Radopholus similis* и другие виды *Radopholus*; почковидные нематоды, *Rotylenchus robustus* и другие виды *Rotylenchus*; виды *Scutellonema*; нематоды щетинистых корнеплодов, *Trichodorus primitivus* и другие виды *Trichodorus*, виды *Paratrichodorus*; карликовые нематоды, *Tylenchorhynchus claytoni*, *Tylenchorhynchus dubius* и другие виды *Tylenchorhynchus*; цитрусовые нематоды, виды *Tylenchulus*; совковые нематоды, виды *Xiphinema*; и другие виды нематод, паразитирующих на растениях.

Борьба с нежелательным ростом растений означает борьбу/разрушение растений, которые растут в местах, где они являются нежелательными, например

Двудольные растения видов: *Sinapis*, *Lepidium*, *Galium*, *Stellaria*, *Matricaria*, *Anthemis*, *Galinsoga*, *Chenopodium*, *Urtica*, *Senecio*, *Amaranthus*, *Portulaca*, *Xanthium*, *Convolvulus*, *Ipomoea*, *Polygonum*, *Sesbania*, *Ambrosia*, *Cirsium*, *Carduus*, *Sonchus*, *Solanum*, *Rorippa*, *Rotala*, *Lindernia*, *Lamium*, *Veronica*, *Abutilon*, *Emex*, *Datura*, *Viola*, *Galeopsis*, *Papaver*, *Centaurea*, *Trifolium*, *Ranunculus*, *Taraxacum*.

Однодольные растения видов: *Echinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Festuca*, *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorghum*, *Agropyron*, *Cynodon*, *Monochoria*, *Fimbristylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Sphenoclea*, *Dactyloctenium*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*.

Сополимеры согласно изобретению характеризуются особенно хорошим солибилизирующим действием. Они также способны формировать так называемые твердые растворы с умеренно растворимыми веществами. Согласно изобретению для твердых растворов использован термин, относящийся к системам, в которых, после визуального осмотра, не должны быть замечены никакие кристаллические фракции умеренно растворимого вещества. Кроме того, после визуального осмотра стабильных твердых растворов не должны быть замечены также никакие аморфные компоненты. Визуальный осмотр проводится, используя оптический микроскоп при 40-кратном увеличении.

Кроме того, сополимеры согласно изобретению отличаются тем, что они увеличивают биологическую ценность активных компонентов. Кроме того, выгодно, что сополимеры согласно изобретению в агрохимических препаратах имеют чрезвычайно низкую фитотоксичность. Кроме того, сополимеры согласно изобретению отличаются особенно хорошим действием ингибирования образования кристаллов для активных компонентов, которые умеренно растворимы в воде.

До настоящего времени, были сделаны попытки решить проблемы солибилизации и ингибирования

ния кристаллизации, применяя различные соединения. Однако желательным является соединение, которое может решить обе проблемы. Особое преимущество сополимеров согласно изобретению состоит в том, что препараты активных компонентов, которые умеренно растворимы в воде, могут теперь обходиться только одной добавкой, которая действует и как солюбилизатор и как ингибитор кристаллизации.

В примерах ниже объяснены более подробно препарат и применение сополимеров согласно изобретению.

Примеры

Сокращения:

VP (N-винилпирролидон)

VAc (винилацетат)

PVP (поливинилпирролидон)

PVAc (поливинилацетат)

AIBN (азобисизобутиронитрил)

PVP-b-PVAc (блок-сополимер PVP и PVAc)

DMF (диметилформамид)

А) Получение блок-сополимеров

Общая методика

Сначала смешивали 200 г N-винилпирролидона, 1,76 г 2-(этоксикарбонотиоил)тиопропионовой кислоты и 0,15 г AIBN в 200 г диоксана и эту смесь нагревали до 70°C. Смесь выдерживали при этой температуре 8 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и полученный полимер осаждали прибавлением 100 мл диэтилового эфира.

Полученный полимер затем смешивали с 50 г винилацетата и 0,05 г AIBN в 75 г диоксана и смесь нагревали до 70°C. Через 8 ч растворитель удаляли в вакууме и полимер сушили при 70°C в вакуумной сушильной камере.

Эк. №	PVP-PVAc [мол%] применяемое количество	PDI*	M _n	Растворимость в воде
1	90-10	1.6	14800	растворимый
2	80-20	1.8	13200	растворимый
3	70-30	2	12900	растворимый
4	60-40	1.9	13900	растворимый
5	50-50	2	17600	растворимый
5	40-60	2.3	19200	Мицеллярно диспергируемый
6	30-70	2.2	16300	"
7	20-80	2.5	16900	"
8	10-90	2.4	17800	"

*Индекс полидисперсности определяли посредством гель-проникающей хроматографии, вычисленный как $PDI = M_w : M_n$.

Е) Действие ингибитора кристаллизации

Один или более агрохимически активных компонентов (эпоксиконазол, метконазол и/или пираклостробин) и блок-сополимер, как в Эк. 4, смешивали в массовом соотношении активный компонент:полимер 1:2 и растворяли в DMF, и растворитель затем удаляли в сушильной камере. Полученный таким образом твердый раствор обрабатывали достаточным количеством воды с получением 2 мас.% раствора, исходя из содержания полимера. Используя оптический микроскоп, водный раствор оценивали через 1 ч при перемешивании, принимая во внимание образование кристаллов активного компонента. Для сравнения, способ повторили с сопоставимым нерегулярным VP-VAc сополимер 60/40.

Следующая таблица (коллонка "наблюдаемые кристаллы") показывает, что в присутствии блок-сополимера активные компоненты не выкристаллизовываются (эксперименты F-0-F4), тогда как в случае препаратов аналогичного активного компонента с нерегулярным сополимером (эксперименты C-0-C-4) наблюдались кристаллы.

№	Состав	Наблюдаемые кристаллы
K-1	Без активного компонента, без полимера	н.а.
K-2	VP-VAc (60:40), без активного компонента	н.а.
K-3	Нерегулярный VP-VAc (60:40), без активного компонента	н.а.
F-0	VP-VAc (60:40) + эпосиконазол	Нет
F-1	VP-VAc (60:40) + метконазол	Нет
F-2	VP-VAc (60:40) + метконазол/эпосиконазол (3:2)	Нет
F-3	VP-VAc (60:40) + метконазол/пираклостробин (2:3)	Нет
F-4	VP-VAc (60:40) + эпосиконазол/пираклостробин (5:7)	Нет
C-0	Нерегулярный VP-VAc (60:40) + эпосиконазол	Есть
C-1	Нерегулярный VP-VAc (60:40) + метконазол	Есть
C-2	Нерегулярный VP-VAc (60:40) + метконазол/эпосиконазол (3:2)	Есть
C-3	Нерегулярный VP-VAc (60:40) + метконазол/пираклостробин (2:3)	Есть
C-4	Нерегулярный VP-VAc (60:40) + эпосиконазол/пираклостробин (5:7)	Есть

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение поливиниллакта-м-поливинилацетатного блок-сополимера в качестве ингибитора кристаллизации для агрохимических активных компонентов, выбранных из группы, включающей инсектициды, гербициды, фунгициды и/или сафенеры, растворимость которых в воде при 20°C составляет по меньшей мере 30 г воды на г активного компонента.

2. Применение по п.1, где поливиниллакта-м-поливинилацетатным блоком является поливинилпирролидон.

3. Применение по п.1 или 2, где блок-сополимер имеет среднюю молекулярную массу M_n от 5000 до 50000.

4. Применение по любому из пп.1-3, где блок-сополимер имеет среднюю молекулярную массу M_n от 10000 до 30000.

5. Применение по любому из пп.1-4, где поливиниллакта-м-поливинилацетатный блок-сополимер имеет структуру A-B, A-B-A или B-A-B.

6. Применение по любому из пп.1-5, где блок-сополимер является водорастворимым или вододиспергируемым.

7. Применение по любому из пп.1-6, где агрохимическими активными компонентами являются эпосиконазол, метконазол, пираклостробин, крезоксим-метил и 5-хлор-7-(4-метилпиперидин-1-ил)-6-(2,4,6-трифторфенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин и/или боскалид.

8. Применение по любому из пп.1-6, где агрохимическим активным компонентом является смесь агрохимических активных компонентов, включающая по меньшей мере два разных триазола.

9. Применение по п.8, где смесь агрохимических активных компонентов включает по меньшей мере один триазол и по меньшей мере один стробилурин.

10. Препарат агрохимических активных компонентов, включающий активный компонент, выбранный из группы, включающей инсектициды, гербициды, фунгициды и/или сафенеры, растворимость которых в воде при 20°C составляет по меньшей мере 30 г воды на г активного компонента, и поливиниллакта-м-поливинилацетатный блок-сополимер, как определено в пп.1-6, причем массовое соотношение блок-сополимер:активный компонент составляет от 1:2 до 10:1, и блок-сополимер имеет среднюю молекулярную массу M_n от 10000 до 30000.

11. Препарат по п.10, где поливиниллакта-м-поливинилацетатным блоком является поливинилпирролидон.

12. Препарат по п.10, где агрохимическим активным компонентом является эпосиконазол, метконазол, пираклостробин, крезоксим-метил и 5-хлор-7-(4-метилпиперидин-1-ил)-6-(2,4,6-трифторфенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин и/или боскалид.

13. Препарат по п.10, где агрохимическим активным компонентом является смесь агрохимических активных компонентов, включающая по меньшей мере один триазол.

14. Препарат по п.13, где смесь агрохимических активных компонентов включает по меньшей мере один триазол и по меньшей мере один стробилурин.

15. Способ борьбы с нежелательным нападением насекомых или клещей на растениях и/или для борьбы с фитопатогенными грибами, в котором грибы/насекомых, их среду обитания или растения или

почву, которая будет защищена от грибкового нападения или нападения насекомых, или растения, почву, на которой растут растения, или их семена обрабатывают препаратом по любому из пп.10-14.

16. Способ борьбы с нежелательным ростом растений, в котором нежелательные растения, почву, на которой растут нежелательные растения, или их семена обрабатывают препаратом по любому из пп.10-14.

