



УКРАЇНА

(19) **UA**(11) **121876**(13) **C2**

(51) МПК

A01N 25/28 (2006.01)**A01N 37/26** (2006.01)**A01N 37/40** (2006.01)**A01N 25/04** (2006.01)**A01P 13/02** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

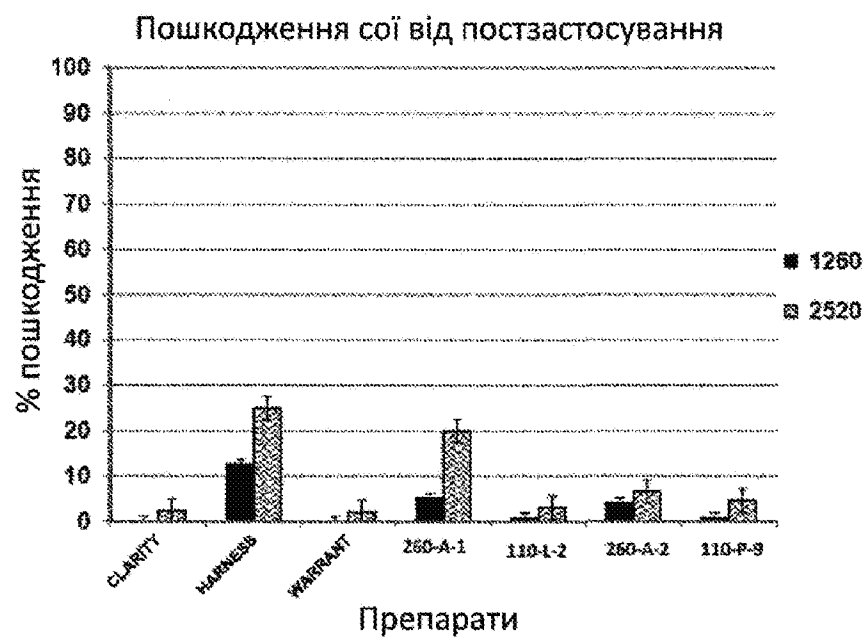
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2017 08072	(72) Винахідник(и):	Чжан Дзюньхуа (US), Хемінггаус Джон В. (US), Фрідман Тод Чарльз (US), Ден Веньцинь (US), Юань Лівей (US)
(22) Дата подання заявки:	06.01.2016	(73) Власник(и):	МОНСАНТО ТЕКНОЛОДЖИ ЛЛС, 800 North Lindbergh Boulevard, Saint Louis, Missouri 63167, United States of America (US)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.08.2020	(74) Представник:	Бочаров Максим Анатолійович, реєстр. №367
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	62/100,421	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 2010/248963 A1 US 2013/029847 A1
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	06.01.2015		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	US		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.10.2017, Бюл.№ 19		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.08.2020, Бюл.№ 15		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/US2016/012354, 06.01.2016		

(54) МОДУЛЯЦІЯ ШВИДКОСТІ ВИВІЛЬНЕННЯ З МІКРОІНКАПСУЛЬОВАНИХ ПЕСТИЦИДІВ**(57) Реферат:**

Описані водні пестицидні суміші, що містять мікроінкапсульований пестицид та агент, який модулює швидкість вивільнення пестициду з мікрокапсул. Також описані різні способи модуляції швидкості вивільнення мікроінкапсульованого пестициду в пестицидній суміші. Крім того, описані різні пестицидні суміші, що містять мікроінкапсульований пестицид та копестицид, що забезпечує підвищене збереження врожаю.

UA 121876 C2



Фіг. 1

ГАЛУЗЬ ТЕХНІКИ

Цей винахід в цілому відноситься до різних водних пестицидних сумішей, що містять мікроінкапсульований пестицид і агент, який модулює швидкість вивільнення пестициду з мікрокапсул. Цей винахід також відноситься до різних способів модуляції швидкості вивільнення мікроінкапсульованого пестициду в пестицидній суміші. Цей винахід також відноситься до різних пестицидних сумішей, що містять мікроінкапсульований пестицид і копестицид, який забезпечує підвищення безпеки сільськогосподарських культур.

РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

Мікроінкапсульовані пестициди є одним з методів для контролю вивільнення пестициду після застосування, зокрема, коли бажано пролонговане або повільне вивільнення пестициду. У разі деяких гербіцидів, швидкість вивільнення повинна регулюватися таким чином, щоб можна було контролювати пошкодження сільськогосподарських культур. Наприклад, в разі ацетамідних гербіцидів, уповільнене вивільнення є бажаним, тому що спостерігалися травми в деяких сприйнятливих культурах за умов використання спреїв, приготованих зі звичайних концентратів емульсійних композицій (неінкапсульовані гербіцидні склади). Крім того, повільне вивільнення може вигідно забезпечити більш залишкову активність для боротьби зі шкідниками.

Щоб утворити мікрокапсули, пестицид інкапсулюється в матеріал полімерної стінки оболонки. Пестицид вивільняється з мікрокапсул, щонайменше частково за рахунок молекулярної дифузії через стінку оболонки. Декілька факторів, включаючи тип пестициду, тип полімеру, товщину оболонки, пористість оболонки, розмір часток, а також наявність антидотів впливає на швидкість вивільнення пестициду з мікрокапсул. Зміна цих факторів, для збільшення або зменшення швидкості вивільнення пестициду має певні обмеження. Крім того, коли мікрокапсули готують, швидкість вивільнення, як правило, фіксована і не регулюється. Таким чином, зберігається потреба в композиціях, що містять мікроінкапсульовані пестициди, в яких швидкість вивільнення пестициду модульована або перебудовується, щоб забезпечити бажаний рівень боротьби зі шкідниками і уникнути негативних впливів, таких як пошкодження врожаю гербіцидами.

Що стосується гербіцидів, поява деяких стійких до гербіцидів бур'янів викликала інтерес до розробки стратегій на додаток до дії первинних гербіцидів, такі як гліфосат. Ацетамідні гербіциди відомі як ефективні залишкові гербіциди контролю, які зменшують конкуренцію, викликану ранніми бур'янами. Зокрема, ацетамідні гербіциди, такі як ацетохлор забезпечують чудовий залишковий контроль багатьох трав'яних і широколистяних бур'янів, включаючи серед інших амарант, щиріцю бугорчасту, марь білу, паслін, лисохвіст. Ацетаміди зазвичай класифікуються як інгібітори росту паростків. Інгібітори росту паростків поглинаються і транслюкуються в рослинах від проростання до первинної появи підповерхневих нових пагонів і/або коренів проростків. Ацетамідні гербіциди, як правило, не мають значної активності після проростання, але як залишкові гербіциди забезпечують контроль над новоутвореними однодольними і дрібносімковими сортами дводольних бур'янів. Це доповнює діяльність післясходових гербіцидів, які не мають значної залишкової активності.

Пошкодження врожаю, викликане застосуванням ацетамідних гербіцидів призводить до необхідності застосування стратегій для зниження цього ефекту, в той числі мікроінкапсулювання гербіциду. Способи отримання мікроінкапсульованих ацетамідів описані в різних патентах і публікаціях, включаючи патент США № 5925595; публікацію патенту США № 2004/0137031 та публікацію патенту США № 2010/0248963.

Гербіцидні композиції, що містить комбінацію гербіцидів з декількома способами дій, які можуть доповнювати дію первинних гербіцидів, такі як гліфосат особливо підходять для контролю росту небажаних рослин, в тому числі з селективною стійкістю до гербіцидів. Однак властивості вивільнення гербіцидних концентратів мікроінкапсульованих ацетамідних гербіцидів можуть бути чутливими до включення додаткових добавок, включаючи когербіциди. Відповідно, залишається потреба в висококонцентрованих гербіцидних композиціях, що містять мікроінкапсульовані ацетамідні гербіциди та когербіциди, які можуть бути економічно вироблені при збереженні властивостей вивільнення мікроінкапсульованого ацетамідного гербіциду, і які можуть бути розведені, щоб забезпечити ефективні препарати у формі спреїв для нанесення на небажані рослини.

СТИСЛИЙ ОПИС ВІНАХОДУ

Якщо коротко, аспекти цього винаходу відносяться до водних концентрованих пестицидних композицій, що містять:

(а) щонайменше один мікроінкапсульований пестицид у формі частинок, диспергований в рідкому середовищі, який включає наповнювач, що не змішується з водою, який містить пестицид і полісечовинну стінку оболонки, що вміщує наповнювач, причому концентрація

пестициду в композиції на основі активного інгредієнта є щонайменше близько 10 мас. %, щонайменше, близько 15 мас. %, щонайменше, близько 20 мас. %, щонайменше, близько 25 мас. %, щонайменше, близько 30 мас. %, щонайменше, близько 35 мас. %, щонайменше, близько 40 мас. %, щонайменше, близько 45 мас. %, щонайменше, близько 50 мас. %, щонайменше, близько 55 мас. %, або, щонайменше, близько 60 мас. %, при цьому полісечовинна стінка оболонки утворена в полімеризаційному середовищі шляхом реакції полімеризації між компонентом поліізоціанату, що містить поліізоціанат або суміш поліізоціанатів, і поліамінним компонентом, що містить поліамін або суміш поліамінів, з утворенням полісечовини, і при цьому кількість молярних еквівалентів аміну, що міститься в поліамінному компоненті до молярних еквівалентів ізоціанату, що містяться в поліізоціанатному компоненті, становить щонайменше 1,01:1; та

(b) агент, який модулює вивільнення, що містить полівалентний катіон металу, причому молекулярна маса агенту, який модулює вивільнення не більша, ніж близько 1000 г/моль, при цьому відношення молей катіона полівалентного металу до молярних еквівалентів аміну, що містяться в поліамінному компоненті, становить від близько 0,05:1 до близько 10:1.

Різні аспекти цього винаходу відносяться до водних композицій гербіцидного концентрату, які містять:

(a) щонайменше один мікроінкапсульований ацетамідний гербіцид у формі частинок, диспергований в водному рідкому середовищі, який містить наповнювач, що не змішується з водою, який містить ацетамідний гербіцид, і полісечовинну стінку оболонки, що вміщує наповнювач, причому концентрація ацетамідного гербіциду в композиції на основі активного інгредієнта є щонайменше близько 10 мас. %, щонайменше близько 15 мас. %, щонайменше близько 20 мас. %, щонайменше близько 25 мас. %, щонайменше близько 30 мас. %, щонайменше близько 35 мас. %, щонайменше близько 40 мас. %, щонайменше близько 45 мас. %, щонайменше близько 50 мас. %, щонайменше близько 55 мас. %, або, щонайменше близько 60 мас. %, при цьому полісечовинна стінка оболонки утворена в полімеризаційному середовищі шляхом реакції полімеризації між компонентом поліізоціанату, що містить поліізоціанат або суміш поліізоціанатів і поліамінним компонентом, що містить поліамін або суміш поліамінів з утворенням полісечовини і при цьому кількість молярних еквівалентів аміну, що міститься в поліамінному компоненті, до молярних еквівалентів ізоціанату, що містяться в поліізоціанатному компоненті, становить щонайменше 1,01:1; та

(b) агент, який модулює вивільнення, що містить полівалентний катіон металу, причому молекулярна маса агенту, який модулює вивільнення, не більша, ніж близько 1000 г/моль, при цьому відношення молей катіона полівалентного металу до молярних еквівалентів аміну, що містяться в поліамінному компоненті, становить від близько 0,05:1 до близько 10:1.

Подальші аспекти цього винаходу спрямовані на рідкі гербіцидні суміші, що містять:

(a) щонайменше один мікроінкапсульований ацетамідний гербіцид у формі частинок, диспергований у водному рідкому середовищі, який містить наповнювач, що не змішується з водою, який містить ацетамідний гербіцид, і полісечовинну стінку оболонки, що вміщує наповнювач;

(b) агент, який модулює вивільнення, що містить полівалентний катіон металу, причому молекулярна маса агенту, який модулює вивільнення, не більша, ніж близько 1000 г/моль, та

(c) кислотний когербіцид.

Інші аспекти цього винаходу відносяться до водних композицій гербіцидного концентрату, які містять:

(a) щонайменше один мікроінкапсульований ацетамідний гербіцид у формі частинок, диспергований в водному рідкому середовищі, який містить наповнювач, що не змішується з водою, який містить ацетамідний гербіцид, і полісечовинну стінку оболонки, що вміщує наповнювач, причому концентрація ацетамідного гербіциду в композиції на основі активного інгредієнта є щонайменше близько 10 мас. %, щонайменше, близько 15 мас. %, щонайменше, близько 20 мас. %, щонайменше, близько 25 мас. %, щонайменше, близько 30 мас. %, щонайменше, близько 35 мас. %, щонайменше, близько 40 мас. %, щонайменше, близько 45 мас. %, щонайменше, близько 50 мас. %, щонайменше, близько 55 мас. %, або, щонайменше, близько 60 мас. %, та

(b) сіль лужного металу ауксинового гербіциду, розчинену у водному рідкому середовищі, причому концентрація ауксинового гербіциду в композиції на основі кислотного еквівалента становить, щонайменше, близько 1 мас. %, щонайменше, близько 5 мас. % або щонайменше 10 мас. %.

Цей винахід також спрямований на різні способи модуляції швидкості вивільнення мікроінкапсульованого пестициду в пестицидній суміші, причому спосіб включає:

змішування мікроінкапсульованого пестициду, агенту, який модулює вивільнення, що містить полівалентний катіон металу і розчиннику, з утворенням пестицидної суміші, причому мікроінкапсульований пестицид містить наповнювач, що не змішується з водою, який містить пестицид, і полісечовинну стінку оболонки, що вміщує наповнювач, полісечовинна стінка оболонки утворена в полімеризаційному середовищі шляхом реакції полімеризації між компонентом поліізоціанату, що містить поліізоціанат або суміш поліізоціанатів, і поліамінним компонентом, що містить поліамін або суміш поліамінів, з утворенням полісечовини, і відношення молярних еквівалентів аміну, що містяться в поліаміновому компоненті, до молярних еквівалентів ізоціанату, що містяться в поліізоціанатному компоненті, становить щонайменше 1,01:1 причому молекулярна маса агенту, який модулює вивільнення, не більша, ніж близько 1000 г/моль, при цьому відношення молей катіона полівалентного металу до молярних еквівалентів аміну, що містяться в поліамінному компоненті, становить від близько 0,05:1 до близько 10:1.

Крім того, різні способи цього винаходу включають способи модуляції швидкості вивільнення мікроінкапсульованого ацетамідного гербіциду в водній гербіцидній суміші, причому спосіб включає:

змішування мікроінкапсульованого пестициду, агенту, який модулює вивільнення, що містить полівалентний катіон металу, і води з утворенням пестицидної суміші, причому мікроінкапсульований пестицид містить наповнювач, що не змішується з водою, який містить пестицид, і полісечовинну стінку оболонки, що вміщує наповнювач, полісечовинна стінка оболонки утворена в полімеризаційному середовищі шляхом реакції полімеризації між компонентом поліізоціанату, який містить поліізоціанат або суміш поліізоціанатів, і поліамінним компонентом, що містить поліамін або суміш поліамінів, з утворенням полісечовини, і відношення молярних еквівалентів аміну, що містяться в поліаміновому компоненті, до молярних еквівалентів ізоціанату, що містяться в поліізоціанатному компоненті, становить щонайменше 1,01:1, причому молекулярна маса агенту, який модулює вивільнення, не більша ніж близько 1000 г/моль, при цьому відношення молей катіона полівалентного металу до молярних еквівалентів аміну, що містяться в поліамінному компоненті, становить від близько 0,05:1 до близько 10:1.

Інші об'єкти і ознаки будуть зокрема очевидні і частково вказані нижче.

СТИСЛИЙ ОПИС ГРАФІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

На фіг. 1 і 2 показані результати випробувань пошкодження врожаю сої і бавовни, відповідно.

На фіг. 3 і 4 показаний вплив агенту, який модулює вивільнення, на швидкість вивільнення суміші для застосування, отриманої з комерційного концентрату DEGREE (мікроінкапсульований ацетохлор).

ОПИС КРАЩИХ ВАРІАНТІВ РЕАЛІЗАЦІЇ

Різні аспекти цього винаходу спрямовані на різні рідкі пестицидні суміші, що містять мікроінкапсульований пестицид (наприклад, ацетамідний гербіцид, такий як ацетохлор) та агент, який модулює швидкість вивільнення пестициду з мікрокапсул. Зокрема, мікроінкапсульований пестицид може містити стінку оболонки з полісечовини, що вміщує пестицид. Агент, який модулює вивільнення, зазвичай містить катіон полівалентного металу.

Один аспект цього винаходу направлений на рідкі пестицидні суміші, що містять мікроінкапсульований пестицид, і способи приготування таких сумішей, в яких агент, який модулює вивільнення, об'єднаний з мікроінкапсульованим пестицидом. Агент, який може змінно модулювати швидкість вивільнення мікроінкапсульованого пестициду, дає гнучке рішення для забезпечення пестицидних сполук, що мають ряд різних швидкостей вивільнення, не змінюючи процес мікроінкапсулювання. Процеси мікроінкапсулювання можуть бути дуже чутливими або в значній мірі оптимізованими процесами, в яких додаткові компоненти можуть значно вплинути на якість або властивості мікрокапсул. Агенти, які модулюють вивільнення, що можуть бути додані після процесу мікроінкапсулювання, є особливо доцільними, тому що дозволяють уникнути впливу на процес мікроінкапсулювання.

Ще один аспект цього винаходу направлений на рідкі гербіцидні суміші, що містять мікроінкапсульований пестицид (наприклад, ацетаміди, такі як ацетохлор) і способи отримання цих сумішей, в яких агент, який модулює вивільнення, об'єднаний з мікроінкапсульованим гербіцидом. Агент, який може змінно модулювати швидкість вивільнення мікроінкапсульованого гербіциду, може забезпечити підвищену безпеку культур (наприклад, для чутливих культур) і/або підвищену залишкову ефективність.

Інший аспект цього винаходу відноситься до рідких пестицидних сумішей, що містять мікроінкапсульований пестицид і копестицид, який збільшує швидкість вивільнення

мікроінкапсульованого пестициду, коли він представлений у вигляді препарату (наприклад, представлений у вигляді концентрату для попереднього змішування) і способів приготування цих сумішей, де агентом, який модулює вивільнення, об'єднаний з пестицидною сумішшю. Було виявлено, що деякі суміші пестицидів можуть збільшувати швидкість вивільнення мікроінкапсульованих пестицидів, коли їх змішують разом. Збільшення швидкості вивільнення мікроінкапсульованого пестициду може бути небажаним для різних застосувань. Таким чином, агент, який модулює вивільнення, що може контролювати або зменшувати вплив на швидкість вивільнення мікроінкапсульованих пестицидів, викликаний копестицидом, є корисним для різних застосувань.

Ще один аспект цього винаходу стосується рідких гербіцидних сумішей, що містять мікроінкапсульований гербіцид (наприклад, ацетамідні гербіциди, такі як ацетохлор) та когербіцид (наприклад, кислотний когербіцид, такий як дикамба), що підвищує швидкість вивільнення мікроінкапсульованого гербіциду, коли він представлений у вигляді препарату (наприклад, представлений у вигляді попередньоозмішаного концентрату) та способів одержання цих сумішей, в яких агент, який модулює вивільнення, об'єднується з гербіцидною сумішшю. Було виявлено, що деякі когербіциди можуть збільшувати швидкість вивільнення мікроінкапсульованого пестициду при змішуванні. Збільшення швидкості вивільнення мікроінкапсульованого гербіциду може виявитися небажаною для застосування, коли ураження для чутливих культур викликає занепокоєння, або для застосувань, коли бажана тривала залишкова ефективність проти бур'янів. Таким чином, агент, який модулює вивільнення, що може контролювати або зменшувати вплив на швидкість вивільнення мікроінкапсульованих гербіцидів, викликаний когербіцидом, є корисним для різних застосувань.

Ще інші аспекти цього винаходу стосуються різних водних композицій гербіцидного концентрату, що містять мікроінкапсульований ацетамідний гербіцид в комбінації з сіллю лужного металу певних когербіцидів. Як зазначалося, було встановлено, що деякі когербіциди (наприклад, кислі когербіциди, такі як дикамба) можуть збільшити швидкість вивільнення мікроінкапсульованого ацетамідного гербіциду, що може потенційно спричинити пошкодження чутливих культур. Несподівано було встановлено, що використання солей лужних металів когербіциду може забезпечити більш високу безпеку врожаю, особливо порівняно із звичайними аміновими солями (наприклад, аміновими солями дикамби, такими як дигліколамін та диметиламін).

Мікроінкапсуляція

Як зазначалося, різні рідкі пестицидні суміші за цим винаходом (наприклад, водні композиції гербіцидного концентрату) містять щонайменше один мікроінкапсульований пестицид із твердими частинками, що містять наповнювач, який містить пестицид, та стінку оболонки, що вміщує наповнювач. Процес мікроінкапсуляції може проводитись згідно з відомими методами міжфазної поліконденсації. Мікроінкапсуляція незмішуваних з водою матеріалів, що використовують реакцію міжфазної поліконденсації, зазвичай включає розчинення першого реактивного мономерного або полімерного матеріалу (першого компонента стінки оболонки) в матеріалі, який буде інкапсульовано для утворення масляної або рідини з дисперсною фазою. Рідина з дисперсною фазою потім диспергується у рідину з водною або однорідною фазою для одержання емульсії масло-в-воді. Рідина з однорідною фазою (водна) може містити другий реактивний мономерний або полімерний матеріал (другий компонент стінки оболонки) у момент переходу дисперсної фази в однорідну фазу. У цьому випадку перший і другий компоненти стінок оболонки негайно починають реагувати на границі розділу "масло в воді", щоб утворити поліконденсатну стінку оболонки навколо матеріалу, який буде інкапсульовано. Проте емульсія масло у воді також може бути утворена до того, як до емульсії буде доданий другий компонент стінки оболонки.

Як мінімум, частина пестициду рідкої пестицидної суміші цього винаходу інкапсулюється полісечовинною стінкою оболонки. В більшості випадків полісечовинна стінка оболонки утворена в полімеризаційному середовищі шляхом реакції полімеризації між компонентом поліізоціанату, що містить поліізоціанат або суміш поліізоціанатів, і поліамінним компонентом, який містить поліамін або суміш поліамінів, з утворенням полісечовини. Див., наприклад, патент США № 5925595; публікація патенту США № 2004/0137031 і публікація патенту США № 2010/0248963, які включені в цей документ за допомогою посилання.

Пестициди, інкапсульовані за допомогою поліуретанової стінки оболонки для використання в цьому винаході, можуть бути отримані шляхом контактування водної безперервної фази, що містить поліамінний компонент, який містить джерело поліаміну, та розривну олійну фазу, що містить пестицид та поліізоціанатний компонент, який містить джерело поліізоціанату. Полісечовинна стінка оболонки утворюється в реакції полімеризації між джерелом поліаміну та

джерелом ізоціанату на межі розділу фаз масло/вода з утворенням капсули або мікрокапсули, що містить пестицид.

Полісечовинна полімерна стінка оболонки мікрокапсули може бути сформована з використанням одного або більше поліізоціанатів, тобто з двома або більше ізоціанатними групами на молекулу. Можна застосовувати широкий спектр поліізоціанатів. Наприклад, поліізоціанатний компонент може включати аліфатичний поліізоціанат (наприклад, DESMODUR W, DESMODUR N 3200 та DESMODUR N 3215). У деяких варіантах реалізації винаходу, полісечовинна стінка оболонки утворюється з використанням суміші щонайменше двох поліізоціанатів. Наприклад, полісечовинна стінка оболонки утворюється в реакції міжфазної полімеризації, використовуючи, щонайменше, один діізоціанат і щонайменше один триізоціанат (наприклад, комбінація DESMODUR W та DESMODUR N 3200 або N 3215).

Поліамінне джерело може бути одиничним поліаміном або сумішшю двох або більше різних поліамінів. У деяких варіантах реалізації цього винаходу джерело поліаміну складається, по суті, з основного поліаміну. Як використовується в цьому описі, основний поліамін відноситься до поліаміну, що складається переважно з одного поліаміну.

Переважає вибрати поліамінний компонент і поліізоціанатний компонент таким чином, що поліамін має амінофункціональність щонайменше 2, наприклад, 3, 4, 5 і більше, і щонайменше один з поліізоціанатів має функціональність ізоціанату щонайменше 2, наприклад, 2,5, 3, 4, 5 або більше, оскільки функціональні можливості високих амінів та ізоціанатів збільшують відсоток перехресного зв'язування між окремими поліуретановими полімерами, які містять стінку оболонки. У деяких варіантах реалізації винаходу поліамін має функціональність аміну більше, ніж 2, і поліізоціанат являє собою суміш поліізоціанатів, де кожен поліізоціанат має функціональність ізоціанату більше 2. В інших варіантах реалізації винаходу поліамін містить трифункціональний поліамін та поліізоціанатний компонент, що містить один або більше трифункціональних поліізоціанатів. У ще інших варіантах реалізації винаходу стінка оболонки утворюється реакцією між поліізоціанатом або сумішшю поліізоціанатів з мінімальним середнім значенням 2,5 реакційноздатних груп на молекулу та поліаміну в середньому щонайменше з трьох реактивних груп на молекулу. Крім того, перевага полягає в тому, щоб вибрати концентрації поліамінового компонента та поліізоціанатного компонента таким чином, щоб поліізоціанатний компонент по суті повністю реагував зі створенням поліуретанового полімеру. Повна реакція поліізоціанатного компонента збільшує відсоток перехресного зв'язування поліуретанових полімерів, утворених у реакції, тим самим забезпечуючи структурну стійкість для стінки оболонки.

Як описано, емульсія масло-в-воді, яка утворюється під час реакції міжфазної полімеризації, може бути отримана шляхом додавання олійної фази до неперервної водної фази, до якої доданий емульгуючий агент (наприклад, раніше розчинений у ньому). Емульгатор вибирають таким чином, щоб досягти бажаного розміру олійної краплі в емульсії. Розмір олійних крапель у емульсії впливає на ряд факторів на додаток до використовуваного емульгуючого агенту і визначає розмір мікрокапсул, що утворюються в процесі. Емульгуючий агент переважно являє собою захисний колоїд. Полімерні диспергатори є переважними як захисні колоїди. Полімерні диспергатори забезпечують стеричну стабілізацію емульсії шляхом адсорбції до поверхні олійної краплі та утворення шару високої в'язкості, що запобігає злипанню крапель. Полімерні диспергатори можуть бути поверхнево-активними речовинами і їм віддають перевагу перед поверхнево-активними речовинами, які не є полімерними, тому що полімерні сполуки утворюють більш міцну міжфазну плівку навколо олійних крапель. Якщо захисний колоїд є іонним, шар, що утворюється навколо кожної краплі олії, також служить для електростатичного запобігання злипанню крапель. SOKALAN (доступний від BASF), кополімер малеїнової кислоти та олефіну, є переважним захисним колоїдом, як і INVALIDON (доступний у Huntsman) та AGNIQUE NSC 11NP (доступні від BASF), які є нафталінсульфонатними конденсатами.

Інші захисні колоїди, які є придатними за цим винаходом, являють собою желатин, казеїн, полівініловий спирт, алкиловані полівінілпіролідонні полімери, -кополімери малеїнового ангідрид-метилвінілового ефіру, кополімери стирол-малеїнових ангідридів, кополімери малеїнової кислоти-бутадієну та діізобутилену, лігносульфонати натрію та кальцію, сульфоновані нафталін-формальдегідні конденсати, модифіковані крохмалі та модифіковані целюлозні матеріали, такі як гідроксиетил або гідроксипропілцелюлоза, та карбоксиметилцелюлоза.

У різних варіантах реалізації винаходу, спосіб мікроінкапсуляції включає інкапсулюючий наповнювач у стінці оболонки, яка утворена шляхом реакції поліамінового компонента та поліізоціанатного компонента в реакційному середовищі у концентраціях, таких, що реакційне середовище містить молярний еквівалентний надлишок амінових груп порівняно з ізоціанатними групами. Тобто, відношення молярних еквівалентів амінових еквівалентів до

еквівалентів ізоціанатів, що використовуються при приготуванні стінки оболонки мікрокапсул, перевищує 1:1. Наприклад, відношення молярних еквівалентів щонайменше 1,01:1 або щонайменше близько 1,05:1 використовується для забезпечення повного реагування ізоціанату. Відношення молярних еквівалентів аміну, що містяться в поліаміновому компоненті, до молярних еквівалентів ізоціанату, що містяться в поліізоціанатному компоненті, може становити від 1,01:1 до близько 1,7:1, від 1,01:1 до близько 1,6:1, від 1,01:1 до близько 1,5:1, від 1,01:1 до близько 1,4:1, від 1,01:1 до близько 1,3:1, від 1,05:1 до близько 1,7:1, від 1,05:1 до близько 1,6:1, від 1,05:1 до близько 1,5:1, від 1,05:1 до близько 1,4:1 або від 1,05:1 до близько 1,3:1.

Відношення молярних еквівалентів амініх молярних еквівалентів з молярними еквівалентами ізоціанату розраховується за наступним рівнянням:

$$\text{Відношення молярних еквівалентів} = \frac{\text{амінні молярні еквіваленти}}{\text{молярні еквіваленти ізоціанату}} \quad (1)$$

У вищенаведеному рівнянні (1) амінні молярні еквіваленти розраховують за наступним рівнянням:

$$\text{молярні еквіваленти} = \Sigma(\text{маса поліаміну/еквівалентна маса}).$$

У вищенаведеному рівнянні (1) молярні еквіваленти ізоціанатів розраховують за наступним рівнянням:

$$\text{молярні еквіваленти ізоціанатів} = \Sigma(\text{маса поліізоціанату/еквівалентна маса}).$$

Еквівалентна маса, як правило, розраховується шляхом ділення молекулярної маси в грамах/моль за кількістю функціональних груп на молекули і наводиться в грамах/моль. Для деяких молекул, таких як триетилентетрамін ("ТЕТА") та 4,4'-диізоціанатодигексилметан ("DES W") еквівалентна маса дорівнює молекулярній масі, поділеній на кількість функціональних груп на молекулу. Наприклад, ТЕТА має молекулярну масу 146,23 г/моль та 4 амінні групи. Тому еквівалентна вага дорівнює 36,6 г/моль. Цей розрахунок, як правило, правильний, але для деяких матеріалів фактична еквівалентна маса може відрізнятися від розрахункової еквівалентної маси. У деяких компонентах, наприклад, аддукт, що містить біурет (тобто, тример) гексаметилен-1,6-диізоціанату, еквівалентна маса комерційно доступного матеріалу відрізняється від теоретичної еквівалентної маси через, наприклад, неповну реакцію. Теоретична еквівалентна маса аддукту, що містить біурет, (наприклад, тример) гексаметилен-1,6-диізоціанату становить 159,5 г/моль. Фактична еквівалентна маса тримеру гексаметилен-1,6-диізоціанату (DES N3200), комерційно доступного продукту, складає близько 183 г/моль. Ця фактична еквівалентна маса використовується в розрахунках вище. Фактична еквівалентна маса може бути отримана від виробника або шляхом титрування відповідним реагентом способами, відомими в цій галузі. Символ Σ в розрахунку молярних еквівалентів аміну означає, що молярні еквіваленти аміну включають суму молярних еквівалентів аміну для всіх поліамінів у реакційному середовищі. Аналогічно, обчислення молекулярних еквівалентів ізоціанату символом Σ вказує на те, що молярні еквіваленти ізоціанату включають суму молярних еквівалентів ізоціанату для всіх поліізоціанатів у реакційному середовищі.

Як правило, мікрокапсули можна характеризувати як такі, що мають середній розмір частинок щонайменше близько 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 або 10 мкм. Наприклад, мікрокапсули мають середній розмір частинок розміром від близько 2 мкм до близько 15 мкм, від близько 2 мкм до близько 12 мкм або від близько 6 мкм до близько 15 мкм. Капсули або мікрокапсули, по суті, сферичні таким чином, що середній поперечний розмір, визначений будь-якою точкою на поверхні мікрокапсули до точки на протилежній стороні мікрокапсули, є, по суті, діаметром мікрокапсули. Середній розмір частинок мікрокапсул можна визначити шляхом вимірювання розміру частинок репрезентативної проби за допомогою аналізатора розміру частинок з розсіюванням лазера, відомим фахівцям в цій галузі. Одним із прикладів аналізатора розміру частинок є аналізатор розмірів частинок Coulter LS.

Як повідомлялося в публікації патенту США № 2010/0248963, вважається, що, не будучи прив'язаним до жодної конкретної теорії, вважається, що комбінація збільшеного середнього розміру часток та характеристик оболонки, що виникає в результаті великого надлишку непрореагованих амініх груп, значно знижує швидкість вивільнення. У випадку гербіцидного наповнювача ця комбінація характеристик знижує кількість гербіциду, що рослини рослин піддаються наступному застосуванню, тим самим забезпечуючи підвищену безпеку рослин і мінімізувавши травму рослин. Вважається, що, не будучи прив'язаним до жодної конкретної теорії, збільшення надлишку амініх груп призводить до значної кількості непрореагованих амініх функціональних груп, забезпечуючи таким чином оболонку, яка має велику кількість амініх функціональних груп, які не перетинаються. Вважається, що стінка оболонки, що виникає, є гнучкою та стійкою до розриву таким чином, що зменшується кількість гербіциду, який додається на сільськогосподарські рослини при застосуванні гербіцидної композиції, що

містить мікрокапсули. Крім того, вважається, що непрореаговані амінні групи можуть зменшити кількість тріщин або тріщин у стінці оболонки, тим самим зменшуючи витік і потік гербіциду через стінку оболонки з серцевини.

Відповідно, в різних варіантах реалізації винаходу, молярна концентрація амінних груп з поліамінного компоненту та молярної концентрації ізоціанатних груп з щонайменше одного поліізоціанату (тобто одного поліізоціанату, суміші двох поліізоціанатів, суміші трьох поліізоціанатів та інш.) в реакційному середовищі таке, що відношення концентрації молярних еквівалентів аміну до концентрації молярних еквівалентів ізоціанату становить щонайменше 1,1:1. У різних варіантах реалізації винаходу відношення мольних еквівалентів амінних мольних еквівалентів до мольних еквівалентів ізоціанатів може становити щонайменше близько 1,15:1 або навіть щонайменше близько 1,20:1. У деяких варіантах реалізації винаходу відношення молярних еквівалентів менше, ніж близько 1,7:1, менше ніж близько 1,6:1, менше ніж близько 1,5:1, менше ніж близько 1,4:1 або навіть менше ніж близько 1,3:1. У різних варіантах реалізації відношення молярних еквівалентів амінні молярних еквівалентів до молярних еквівалентів ізоціаната в середовищі полімеризації складає від 1,1:1 до близько 1,7:1 від 1,1:1 до близько 1,6:1 від 1,1:1 до близько 1,5:1, від 1,1:1 до близько 1,4:1, від 1,1:1 до близько 1,3:1, від близько 1,15:1 до близько 1,7:1, від близько 1,15:1 до близько 1,6:1, від близько 1,15:1 до близько 1,5:1, від близько 1,15:1 до близько 1,4:1, від близько 1,15:1 до близько 1,3:1, від 1,2:1 до близько 1,7:1, від 1,2:1 до близько 1,6:1, від 1,2:1 до близько 1,5:1, від 1,2:1 до близько 1,4:1 або від 1,2:1 до близько 1,3:1. Приклади типових співвідношень включають 1,1, 1,15:1, 1,2:1, 1,25:1, 1,3:1, 1,35:1, 1,4:1, 1,45:1 і 1,5:1.

Далі відповідно до способів, описаних у публікації патенту США № 2010/0248963, можна одержати мікроінкапсульовані пестициди, де частинки (тобто капсули або мікрокапсули) характеризуються тим, що мають середній розмір частинок щонайменше близько 7 мкм, щонайменше, близько 8 мкм, щонайменше близько 9 мкм або щонайменше близько 10 мкм і менше, ніж близько 15 мкм або менше ніж 12 мкм. У різних варіантах реалізації винаходу мікроінкапсульований пестицид можна характеризувати таким, що має середній розмір частинок від близько 7 мкм до близько 15 мкм, від близько 7 мкм до близько 12 мкм, від близько 8 мкм до близько 12 мкм, або від близько 9 мкм до близько 12 мкм. У особливо переважних варіантах реалізації винаходу діапазон варіює від близько 9 мкм до близько 11 мкм.

Може бути доданий розріджувач, такий як розчинник, для зміни характеристик параметрів розчинності наповнювача для збільшення або зменшення швидкості вивільнення активної речовини з мікрокапсули, коли було розпочато вивільнення. Наприклад, наповнювач може складати від 0 % до близько 35 % за масою розріджувача, наприклад, від 0,1 до близько 25 % за масою, від близько 0,5 % та близько 20 % за масою, від близько 1 % до 10 % за масою. Зокрема, наповнювач може містити 0 %, 0,5 % 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 % або навіть 35 % розріджувача. Масове відношення загального наповнювача до розріджувача може становити, наприклад, від 8 до 1, від 10 до 1, від 15 до 1, або від 20 до 1. У деяких варіантах реалізації винаходу розчинник являє собою нерозчинний у воді органічний розчинник, який має розчинність менш ніж 10, 5, 1, 0,5 або навіть 0,1 грама на літр при 25 °C. Приклади придатних нерозчинних у воді розчинників включають парафінові карбогідрати. Парафінові карбогідрати переважно являють собою лінійний або розгалужений карбогідрат. Прикладами являють собою пентадекан та ISOPAR V і ISOPAR M. Крім того, відношення маси компонентів наповнювача порівняно з масою компонентів стінки оболонки може бути скоректоване для подальшого впливу на профіль швидкості вивільнення пестицидних мікрокапсул.

Широкий спектр пестицидів може бути мікроінкапсульованим. Загалом, інкапсульовані частинки пестицидів можуть містити незмішуваний з водою наповнювач, що містить сільськогосподарський хімікат, інкапсульований стінкою полісечовинної оболонки, переважно, по суті немікропористий, такий, що вивільнення наповнювача відбувається за механізмом молекулярної дифузії, на відміну від механізму потоку через пори або розриву у стінці полісечовинної оболонки. Як зазначено в цьому документі, стінка оболонки може переважно містити продукт полімеризації полісечовини одного або декількох поліізоціанатів і основного поліаміну (і необов'язкового допоміжного поліаміну).

Відповідно до цього винаходу пестицид може містити гербіцид. Інкапсуляція особливо підходить для ацетамідних гербіцидів. Відповідно, різні рідкі гербіцидні суміші за з даним винаходом, які містять, щонайменше, один мікроінкапсульований ацетамідний гербіцид в формі частинок, який містить наповнювач, що не змішується з водою, який містить ацетамідний гербіцид, та полісечовинну стінку оболонки, що вміщує наповнювач, причому полісечовинна стінка оболонки утворюється в середовищі полімеризації шляхом реакції полімеризації між

поліізоціанатним компонентом, що включає поліізоціанат або суміш поліізоціанатів, і поліамінним компонентом, який включає поліамін або суміш поліамінів, з утворенням поліуретану, і в якій полісечовинна стінка оболонки містить надлишок аміну, при цьому відношення молярних еквівалентів аміну, що містяться в поліамінному компоненті, до молярних еквівалентів ізоціанату, що містяться в поліізоціанатному компоненті, становить щонайменше 1,1:1.

Ацетамідний гербіцид придатний для мікроінкапсуляції включає гербіциди, такі як ацетохлор, алахлор, бутахлор, бутенахлор, делахлор, діетатил, диметахлор, диметанамід, диметанамід-П, мефенацет, метазохлор, метолахлор, S-металахлор, напропамід, претилахлор, пронамід, пропахлор, пропізохлор, пранахлор, тербухлор, теніхлор і ксилахлор, їх солі і естери та їх комбінації. Деякі ацетамідні гербіциди доступні у вільних формах, як солі, або як дериватизовані матеріали, наприклад, як естери. У різних варіантах реалізації винаходу ацетамідний гербіцид вибраний з групи, яка складається з ацетохлору, алахлору, метолахлору, S-металахлору, диметанаміду, диметанаміду-Р, бутахлору та їх комбінацій. У деяких варіантах реалізації винаходу ацетамідний гербіцид вибирають із групи, що складається з ацетохлору, метолахлору та S-метоклалолу. У деяких варіантах реалізації винаходу ацетамідний гербіцид включає ацетохлор.

Рідкі пестицидні суміші

Як правило, інкапсульовані частинки пестицидів (наприклад, капсули або мікрокапсули) дисперговані у рідкому середовищі, переважно, водному (наприклад, воді), з утворенням рідкої пестицидної суміші. Завантаження пестицидів інкапсульованого пестициду в рідкій пестицидній суміші зазвичай становить від близько 5 % до близько 60 % або від близько 5 % до близько 50 % за масою на основі активного інгредієнта, наприклад, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, 50 %, 60 % або коливаються між цими відсотками, за масою на основі активного інгредієнта.

У різних варіантах реалізації винаходу рідка пестицидна суміш являє собою водну композицію гербіцидного концентрату, яка містить щонайменше близько 10 мас. %, щонайменше близько 15 мас. %, щонайменше близько 20 мас. %, щонайменше близько 25 мас. %, щонайменше близько 30 мас. %, щонайменше близько 35 мас. %, щонайменше близько 40 мас. %, щонайменше близько 45 мас. %, щонайменше близько 50 мас. %, щонайменше близько 55 мас. %, або щонайменше близько 60 мас. % мікроінкапсульованого ацетамідного гербіциду на основі активного інгредієнта. У цих та інших варіантах реалізації винаходу водна композиція гербіцидного концентрату містить від близько 10 мас. % до близько 65 мас. %, від близько 10 мас. % до близько 60 мас. %, від близько 10 мас. % до близько 50 мас. %, від близько 10 мас. % до близько 40 мас. %, від близько 10 мас. % до близько 30 мас. %, від близько 15 мас. % до близько 65 мас. %, від близько 15 мас. % до близько 60 мас. %, від близько 15 мас. % до близько 50 мас. %, від близько 15 мас. % до близько 40 мас. %, від близько 15 мас. % до близько 30 мас. %, від близько 20 мас. % до близько 65 мас. %, від близько 20 мас. % до близько 60 мас. %, від близько 20 мас. % до близько 50 мас. %, від близько 20 мас. % до близько 40 мас. %, від близько 20 мас. % до близько 35 мас. %, від близько 20 мас. % до близько 30 мас. %, від близько 25 мас. % до близько 65 мас. %, від близько 25 мас. % до близько 60 мас. %, від близько 25 мас. % до близько 50 мас. %, від близько 25 мас. % до близько 40 мас. %, від близько 25 мас. % до близько 35 мас. %, від близько 30 мас. % до близько 65 мас. %, від близько 30 мас. % до близько 60 мас. %, від близько 30 мас. % до близько 50 мас. %, від близько 30 мас. % до близько 40 мас. % або від близько 30 мас. % до близько 35 мас. % мікроінкапсульованого ацетамідного гербіциду на основі активного інгредієнта.

Рідка пестицидна суміш необов'язково і/або, бажано, може бути додатково об'єднана з добавками, як описано у цьому описі (наприклад, стабілізатором, одною або декількома поверхнево-активними речовинами, агентом, який попереджує заморозку, агентом, який попереджує злипання, агентами, які попереджують зсування, та ін.).

Рідка пестицидна суміш, яка містить дисперсію мікрокапсул, може бути утворена для подальшої оптимізації його стійкості та надійного використання. Диспергатори, стабілізатори та загусники корисні для пригнічення агломерації та осідання мікрокапсул. Ця функція полегшується хімічною структурою цих добавок, а також шляхом вирівнювання густини водних та мікрокапсульних фаз. Агенти, які попереджують злипання є корисними, коли необхідно передиспертувати мікрокапсули. Буфер для рН може бути використаний для підтримки рН дисперсії в діапазоні, який є безпечним для контакту зі шкірою, і в залежності від вибраних добавок у більш вузькому діапазоні рН, ніж може знадобитися для стабільності дисперсії.

Низькомолекулярні диспергатори можуть розчиняти стінки мікрокапсулярної оболонки,

особливо на ранніх стадіях їх утворення, що спричиняє проблеми з гелеутворенням. Таким чином, в деяких варіантах реалізації винаходу диспергатори мають відносно високу молекулярну масу щонайменше близько 1,5 кг/моль, більш переважно, щонайменше, близько 3 кг/моль, і ще більш переважно щонайменше близько 5, 10 або навіть 15 кг/моль. У деяких варіантах реалізації винаходу молекулярна маса може варіювати від близько 3 кг/моль до близько 50 кг/моль або від близько 5 кг/моль до близько 50 кг/моль. Диспергатори можуть також бути неіонними або аніонними. Прикладом високомолекулярного аніонного полімерного диспергатора є полімерна нафталінсульфонатна натрієва сіль, така як Invalon (раніше - Irgasol, Huntsman Chemicals). Інші корисні диспергатори та стабілізатори включають желатин, казеїн, казеїнат амонію, полівініловий спирт, алкилований полімер полівінілпіролідону, малеїновий ангідрид-метиловий ефірний кополімер, кополімери стиrolу-малеїнового ангідриду, кополімери малеїнової кислоти-бутадієну та діізобутилену, блок-кополімери етиленоксид-пропіленоксиду, лігнісульфонати натрію та кальцію, сульфоновані нафталін-формальдегідні конденсати, модифіковані крохмалі та модифіковані целюлозні матеріали, такі як гідроксиетил або гідроксипропілцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза натрію та дисперсії з пінополістиролу.

Загущувачі є корисними для гальмування процесу осадження шляхом збільшення в'язкості водної фази. Загущувачі, що розрізняються, можуть бути кращими, оскільки вони спрямовані на зменшення дисперсної в'язкості під час перекачування, що полегшує економічне застосування та навіть покриття дисперсії в сільськогосподарській галузі за допомогою обладнання, яке зазвичай використовується для цієї мети. В'язкість дисперсії мікрокапсул при складанні може переважно варіюватися від близько 100 сП до близько 400 сП, як це було випробувано з вікосеметром Haake Rotovisco, і вимірювали при близько 10 °C шпинделем, що обертається при 45 обертів на хвилину. Більш переважно, в'язкість може варіювати від близько 100 сП до близько 300 сП. Кілька прикладів корисних згущувачів включають водорозчинні смоли на основі гуару або ксантану (наприклад, Кельзан від CPKelco), естери целюлози (наприклад, ETHOCEL від Dow), модифіковані целюлозні матеріали та полімери (наприклад, загусники Aqualon від Hercules) та мікрокристалічні целюлозні агенти, які перешкоджають злипанню.

Регулювання щільності водної фази для підходу до середньої маси на об'єм мікрокапсул також уповільнює процес осідання. Крім основного призначення, багато добавок можуть збільшувати щільність водної фази. Подальше збільшення може бути досягнуто шляхом додавання хлориду натрію, гліколю, сечовини або інших солей. Відношення маси до обсягу мікрокапсул переважних розмірів апроксимується щільністю наповнювача, де щільність наповнювача становить від близько 1,05 до близько 1,5 г/см³. Переважно, щільність водної фази формується в межах близько 0,2 г/см³ від середнього відношення маси до об'єму мікрокапсул. Більш переважно, щільність водної фази становить від близько 0,2 г/см³ менше, ніж середнє відношення маси до об'єму мікрокапсул до близько рівного середнього відношення маси та об'єму мікрокапсул.

З метою посилення стабільності зберігання та запобігання гелеутворення водної дисперсії мікрокапсул, особливо при зберіганні у середовищах високої температури, сформовані дисперсії мікрокапсул можуть додатково містити сечовину або подібний розривний агент у концентрації до близько 20 % мас. %, як правило, близько 5 мас. %.

Поверхнево-активні речовини можуть необов'язково бути включеними до препарату цього винаходу. Придатні поверхнево-активні речовини вибираються з неіонних, катіонних, аніонних та їх сумішей. Приклади поверхнево-активних речовин, придатних для практики цього винаходу, включають, але не обмежуються ними: алкоксильовані третинні етераміни (такі як поверхнево-активні речовини типу TOMAN E); алкоксильований четвертинний етерамін (такий як поверхнево-активна речовина типу TOMAN Q); алкоксильовані оксиди етераміну (такі як поверхнево-активна речовина типу TOMAN AO); алкоксильовані оксиди третинних амінів (такі як поверхнево-активні речовини серії AROMOX); алкоксильовані поверхнево-активні речовини з третиновими амінами (такі як поверхнево-активні речовини типу ETHOMEEN T та C); алкоксильовані четвертинні аміни (такі як поверхнево-активні речовини типу ETHOQUAD T та C); алкілсульфати, алкілсульфати та сульфати алкілового естеру (наприклад, поверхнево-активні речовини серії WITCOLATE); алкілсульфонати, алкіловий естерсульфонат та сульфат алкілового естеру (наприклад, поверхнево-активні речовини серії WITCONATE); алкоксильовані фосфорні естери та діефіри (такі як поверхнево-активні речовини PHOSPHOLAN серії); алкілполісахариди (такі як поверхнево-активні речовини серії AGRIMUL PG); алкоксильовані спирти (такі як поверхнево-активні речовини типу BRIJ або HETOXOL); та їх суміші.

Агенти, які перешкоджають злипанню полегшують перерозподіл мікрокапсул при струшуванні композиції, в якій розташовані мікрокапсули. Мікрокристалічний целюлозний матеріал, такий як LATTICE від FMC є ефективним в якості агенту, який перешкоджає

злипання. Іншими придатними агентами, які перешкоджають злипання є, наприклад, глина, діоксид кремнію, нерозчинні частинки крохмалю та нерозчинні оксиди металів (наприклад, оксид алюмінію або оксид заліза). Агенти, які перешкоджають злипання, що змінюють pH дисперсії, переважно уникають для щонайменше деяких варіантів реалізації винаходу.

5 Агенти контролю зсуву, придатні для практики цього винаходу, відомі фахівцям в цій галузі та включають комерційні продукти GARDIAN, GARDIAN PLUS, DRI-GARD, PRO-ONE XL ARRAY, COMPADRE, IN-PLACE, BRONC MAX EDT, EDT CONCENTRATE, COVERAGE та BRONC Plus Dry EDT.

10 pH сформованої мікроінкапсульної дисперсії може переважно варіюватися від близько 4 до близько 9, щоб мінімізувати подразнення очей особам, які можуть вступати в контакт з препаратом під час обробки або застосування до рослин. Однак, якщо компоненти утвореної дисперсії чутливі до pH, такі як, наприклад, блокуючий агент, такі буфери, як фосфат натрію, можуть використовуватися для підтримки pH у межах, в яких компоненти є найбільш ефективними. Крім того, буфер pH, наприклад моногідрат лимонної кислоти, може бути
15 особливо корисним в деяких системах під час приготування мікрокапсул, щоб максимізувати ефективність захисного колоїду, такого як SOKALAN CP9.

Інші корисні добавки включають, наприклад, біоциди або консерванти (наприклад, PROXEL, комерційно доступні від Avesia), агенти, які перешкоджають заморожуванню (такі як гліцерин, сорбіт, сечовина) та агенти, які перешкоджають піноутворенню (такі як Antifoam SE23 від
20 Wacker Silicones Corp.).

Композиції, описані в цьому документі, можуть додатково містити добавку для контролю або зменшити потенційну летючість пестицидів. При деяких умовах застосування певні гербіциди, такі як гербіциди ауксину, можуть випаруватися в навколишню атмосферу та мігрувати з місця застосування до суміжних культурних рослин, таких як соя та бавовник, де можуть пошкодити
25 при контакті чутливі рослини. (Наприклад, як описано в патентних публікаціях США № US 2014/0128264 та US 2015/0264924, які включені в цей документ шляхом посиланням), добавки для контролю або зменшення потенційної пестицидної летючості включають монокарбонові кислоти або їх солі (наприклад, оцтову кислоту та/або її сільськогосподарсько придатну сіль. Репрезентативні монокарбонові кислоти та монокарбоксилати звичайно містять карбогідрат або
30 незаміщений карбогідрат, вибраний, наприклад, з незаміщеного або заміщеного алкільного розчину з прямим або розгалуженим ланцюгом (наприклад, C1-C20 алкіл, такий як метил, етил, н-пропіл, ізопропіл тощо); незаміщений або заміщений алкеніл без прямих або розгалужених ланцюгів (наприклад, C2-C20 алкіл, такий як етил, н-пропеніл, ізопропеніл та ін.); незаміщений або заміщений арил (наприклад, феніл, гідроксифеніл тощо); або незаміщений або заміщений арилалкіл (наприклад, бензил). Зокрема, монокарбонова кислота може бути вибрана з групи, що складається з мурашиної кислоти, оцтової кислоти, пропіонової кислоти та бензойної
35 кислоти. Монокарбоксилатна сіль може бути вибрана з групи, що складається з солей формиату, солей ацетату, солей пропіонату та солей бензоату. Монокарбоксилатні солі можуть включати, наприклад, солі лужних металів, вибрані з натрію та калію. Переважними солями монокарбоксилату є ацетат натрію та ацетат калію.

Молярне відношення пестициду (наприклад, гербіциду ауксину) до монокарбонової кислоти або його монокарбоксилату, як правило, становить від близько 1:10 до близько 10:1 від близько 1:5 до близько 5:1, від близько 3:1 до близько 1:3, або від близько 2:1 до близько 1:2 (наприклад, близько 1:1).

45 У різних композиціях гербіцидного концентрату згідно за цим винаходом концентрація монокарбонової кислоти та/або її солі може становити від близько 0,25 % до близько 25 %, від близько 1 % до близько 20 %, від близько 2 % до близько 15 % від близько 2 % до близько 10 %, або від близько 5 % до близько 15 % по масі концентрованої композиції.

Агент, який модулює вивільнення

50 У різних варіантах реалізації винаходу, рідкі пестицидні суміші цього винаходу також містять агент, який модулює вивільнення, що модулює швидкість вивільнення мікрокапсульованого пестициду. Загалом, агент, який модулює вивільнення, містить катіон полівалентного металу. Як правило, агент, який модулює вивільнення, додають до рідкої пестицидної суміші у вигляді розчинної у воді солі або сольового розчину (наприклад, додають до рідкого середовища, а не наповнювачу мікрокапсули). Не будучи пов'язаним з теорією, вважається, що катіони полівалентного металу можуть бути в комплексі з поліамінами в стінці оболонки поліуретану і, як наслідок, збільшити щільність поперечної зшивки оболонки. Очікується, що збільшення щільності зшивання оболонки зменшує коефіцієнт дифузії, що призводить до повільного вивільнення. Також, не будучи пов'язаним з теорією, додавання агенту, який модулює
55 вивільнення, може змінювати розчинні властивості пестицидної суміші, що призводить до

повільної дифузії пестициду з мікрокапсул та зменшення загальної швидкості вивільнення пестициду.

Агент, який модулює вивільнення, містить катіон полівалентного металу. Полівалентні іони можуть являти собою іони металів, вибрані з групи, яка складається з магнію, кальцію, алюмінію, мангану, заліза, міді, цинку та їх комбінацій. В різних варіантах реалізації винаходу катіон полівалентних металів включає Ca^{2+} .

Взагалі молекулярна маса агенту, який модулює вивільнення є відносно малою і становить не більше ніж близько 1000 г/моль, не більше ніж близько 750 г/моль, не більше, ніж близько 500 г/моль, не більше, ніж близько 300 г/моль, або не більше ніж близько 200 г/моль. Молекулярна маса агенту, який модулює вивільнення, може бути від близько 50 г/моль до близько 1000 г/моль, від близько 50 г/моль до близько 750 г/моль, від близько 50 г/моль до близько 500 г/моль, від близько 50 г/моль до близько 300 г/моль, від близько 50 г/моль до близько 200 г/моль, від близько 100 г/моль до близько 1000 г/моль, від близько 100 г/моль до близько 750 г/моль, від близько 100 г/моль до близько 500 г/моль, від близько 100 г/моль до близько 300 г/моль або від близько 100 г/моль до близько 200 г/моль.

Агент, який модулює вивільнення може містити органічний аніон. Наприклад, агент, який модулює вивільнення може містити аніон, вибраний із групи, що складається з ацетату, цитрату, карбонату, оксалату та їх комбінацій (наприклад, ацетату кальцію). Альтернативно, агент, який модулює вивільнення може містити неорганічний аніон. Наприклад, агент, який модулює вивільнення може являти собою сіль мінеральної кислоти, таку як сіль галогену (наприклад, хлорид кальцію). Крім того, агент, який модулює вивільнення може містити сульфатний аніон (наприклад, сульфат міді). Суміш солей може бути додана до гербіцидної суміші як агент, який модулює вивільнення. Наприклад, агент, який модулює вивільнення може включати комбінацію кальцієвої солі, такої як хлорид кальцію або ацетат кальцію та солі міді, такої як сульфат міді.

Для пестициду, інкапсульованого полісечовиною, одержаними з використанням надлишку молярних еквівалентів аміну відносно кількості молярних еквівалентів ізоціанату (наприклад, щонайменше близько 10 %, щонайменше близько 15 % або щонайменше близько 20 % надлишку), вважається, що катіони полівалентних металів утворюють комплекс з поліамінами в полісечовинній стінці оболонки. Таким чином, забезпечення достатньої кількості надлишку аміну вважається сприятливим для утворення комплексу агенту, який модулює вивільнення з катіонами полівалентних металів. Відповідно, відношення молів катіону полівалентного металу до мольних еквівалентів аміну, що містяться в поліамінному компоненті, зазвичай становить від близько 0,05:1 до близько 10:1, від близько 0,05:1 до близько 5:1, від близько 0,05:1 до близько 3:1, від близько 0,05:1 до близько 2:1, від близько 0,05:1 до близько 1,75:1, від близько 0,05:1 до близько 1,5:1, від близько 0,05:1 до близько 1:1, від близько 0,1:1 до близько 10:1, від близько 0,1:1 до близько 5:1, від близько 0,1:1 до близько 3:1, від близько 0,1:1 до близько 2:1, від близько 0,1:1 до близько 1,75:1, від близько 0,1:1 до близько 1,5:1, від близько 0,1:1 до близько 1:1, від близько 0,2:1 до близько 10:1, від близько 0,2:1 до близько 5:1, від близько 0,2:1 до близько 3:1, від близько 0,2:1 до близько 2:1, від близько 0,2:1 до близько 1,75:1, від близько 0,2:1 до близько 1,5:1, від близько 0,2:1 до близько 1:1, від близько 0,3:1 до близько 10:1, від близько 0,3:1 до близько 5:1, від близько 0,3:1 до близько 3:1, від близько 0,3:1 до близько 2:1, від близько 0,3:1 до близько 1,75:1, від близько 0,3:1 до близько 1,5:1, від близько 0,3:1 до близько 1:1, від близько 0,4:1 до близько 10:1, від близько 0,4:1 до близько 5:1, від близько 0,4:1 до близько 3:1, від близько 0,4:1 до близько 2:1, від близько 0,4:1 до близько 1,75:1, від близько 0,4:1 до близько 1,5:1, від близько 0,4:1 до близько 1:1, від близько 0,5:1 до близько 10:1, від близько 0,5:1 до близько 5:1, від близько 0,5:1 до близько 3:1, від близько 0,5:1 до близько 2:1, від близько 0,5:1 до близько 1,75:1, від близько 0,5:1 до близько 1,5:1 або від близько 0,5:1 до близько 1:1,

Агент, який модулює вивільнення є ефективним для зниження швидкості вивільнення мікроінкапсульованого пестициду (наприклад, ацетамідного гербіциду). Наприклад, додавання агенту, який модулює вивільнення, може зменшити швидкість вивільнення мікроінкапсульованого пестициду протягом 24 годин після нанесення на щонайменше близько 30 %, щонайменше близько 40 %, щонайменше близько 50 %, щонайменше близько 60 %, щонайменше близько 70 %, щонайменше близько 80 % у порівнянні з подібною пестицидною сумішшю, що утворена без агенту, який модулює вивільнення.

У варіантах реалізації, де мікроінкапсульований пестицид містить ацетамідний гербіцид, молярне відношення ацетамідного гербіциду до катіону полівалентного металу може становити від 1:1 до близько 100:1, від близько 2:1 до близько 100:1, від близько 2:1 до близько 80:1, від близько 3:1 до близько 80:1, від близько 3:1 до близько 60:1, від близько 3:1 до близько 40:1, від

близько 4:1 до близько 100:1, від близько 4:1 до близько 80:1, від близько 4:1 до близько 60:1, від близько 4:1 до близько 40:1, від близько 4:1 до близько 25:1, від близько 5:1 до близько 100:1, від близько 5:1 до близько 80:1, від близько 5:1 до близько 60:1, від близько 5:1 до близько 40:1 або від близько 5:1 до близько 25:1.

У різних варіантах реалізації винаходу, коли рідка пестицидна суміш являє собою концентровану композицію, що містить мікроінкапсульований ацетамідний гербіцид, концентрація агенту, який модулює вивільнення, становить від близько 0,1 мас. % до близько 5 мас. %, від близько 0,1 мас. % до близько 3 мас. %, від близько 0,1 мас. % до близько 2 мас. %, від близько 0,2 мас. % до близько 5 мас. %, від близько 0,2 мас. % до близько 3 мас. %, від близько 0,5 мас. % до близько 5 мас. % або близько 0,5 мас. % до близько 3 мас. %.

У різних варіантах реалізації винаходу, рідкі пестицидні суміші за цим винаходом включають водну композицію гербіцидного концентрату, яка містить:

(а) щонайменше один мікроінкапсульований ацетамідний гербіцид у формі частинок, диспергований в водному рідкому середовищі, який містить наповнювач, що не змішується з водою, який містить ацетамідний гербіцид, і полісечовинну стінку оболонки, що вміщує наповнювач, причому концентрація ацетамідного гербіциду в композиції на основі активного інгредієнта є щонайменше близько 10 мас. %, щонайменше близько 15 мас. %, щонайменше близько 20 мас. %, щонайменше близько 25 мас. %, щонайменше близько 30 мас. %, щонайменше близько 35 мас. %, щонайменше близько 40 мас. %, щонайменше близько 45 мас. %, щонайменше близько 50 мас. %, щонайменше близько 55 мас. %, або, щонайменше близько 60 мас. %, при цьому полісечовинна стінка оболонки утворена в полімеризаційному середовищі шляхом реакції полімеризації між компонентом поліізоціанату, що містить поліізоціанат або суміш поліізоціанатів, і поліамінним компонентом, що містить поліамін або суміш поліамінів з утворенням полісечовини і при цьому кількість молярних еквівалентів аміну, що міститься в поліамінному компоненті, до молярних еквівалентів ізоціанату, що містяться в поліізоціанатному компоненті, становить щонайменше 1,01:1; та

(b) агент, який модулює вивільнення, що містить полівалентний катіон металу, причому молекулярна маса агенту, який модулює вивільнення не більш, ніж близько 1000 г/моль, при цьому відношення молей катіона полівалентного металу до молярних еквівалентів аміну, що містяться в поліамінному компоненті становить від близько 0,05:1 до близько 10:1.

Копестициди

Рідкі пестицидні суміші за цим винаходом можуть також містити сопестицид. Як правило, копестицид додають до рідкого середовища, яке містить дисперсний мікроінкапсульований пестицид, і розчиняють або диспергують у ньому.

Копестициди можуть містити когербіциди, особливо якщо мікроінкапсульований пестицид також містить гербіцид. Наприклад, в різних варіантах реалізації винаходу рідка пестицидна суміш являє собою гербіцидну суміш, що містить мікроінкапсульований ацетамідний гербіцид. В цих та інших варіантах реалізації винаходу когербіцид може бути вибраним з групи, яка складається з інгібіторів ацетил-КоА карбоксилази (АККаза), інгібіторів енолпірувілшкімат-3-фосфатсинтази (EPSPS), інгібіторів глутамінсинтетази, ауксинів, інгібіторів фотосистеми (PS I) I, інгібіторів фотосистеми (PS II) II, інгібіторів ацетолактатсинтази (ALS) або синтази ацетогідроксикислот (AHAS), інгібіторів мітозу, інгібіторів протопорфіриногеноксидази (PPO), інгібіторів целюлази, роз'єднувача окислювального фосфорилювання, інгібіторів дигідропероатсинтази, інгібіторів біосинтезу жирних кислот та ліпідів, інгібіторів переносу ауксину та інгібіторів біосинтезу каротиноїдів, їх солей та естерів, рацемічних сумішей та їх розчинів, та їх сумішей.

Якщо в цьому документі гербіцид називається загальною назвою та якщо інше не обмежено, цей гербіцид включає всі комерційно доступні форми, відомі в цій галузі, такі як солі, естери, вільні кислоти та вільні основи, а також їх стереоізомери. Наприклад, коли використовується назва гербіциду "гліфосат", гліфосатна кислота, солі та ефіри також включаються до сфери застосування.

Гербіциди EPSPS включають гліфосат або його солі або естери.

Гербіциди глутамінсинтетази включають глюфосинат або глюфосинат-П або їх солі або ефіри.

Інгібітори АККази включають, наприклад, алоксидим, бутоксидим, клетодим, циклоксидим, піноксаден, сетоксидим, тепралоксидим і тралкоксидим, їх солі та естери та їх суміші. Інша група інгібіторів АККази включає хлоразифоп, клодинафоп, клофоп, цихалофоп, диклофора, диклофора-метил, фенозапроп, фентіапроп, флюазіпроп, галоксифоп, ізоксапірифоп, метаміфоп, пропакізапроп, квазалофоп та трифоп, їх солі та естери та їх суміші. Інгібітори АККази також включають суміші одного або більше «dims» та одного або більше «fops», солей

та естерів.

Гербіциди ауксину (наприклад, синтетичні гербіциди ауксину) включають, наприклад 2,4-дихлорфеноксоцтову кислоту (2,4-D), 4-2,4-дихлорфеноксимасляну кислоту (2,4-DB), дихлоропроп, 2-метил-4-хлорфеноксоцтову кислоту (MCPA), 4-4-хлор-2-метилфеноксимасляну кислоту (MCPB), амінопіралід, клопіралід, флуороксіпір, триклопір, диклопір, мекопроп, диамбу, піклорам та кванклолак, їх солі і естери, та їх суміші.

Інгібітори фотосистеми II включають, наприклад, аметрин, амікарбазон, атразин, бентазон, бромаціл, бромоксиніл, хлортолурун, ціаназин, десмедифам, десметрин, димефурон, діурон, флуометурон, гексазинон, іоксиніл, ізопротурон, лінурун, метамітрон, метибенбурун, метоксурон, метрибузин, монолінурун, фенмедифам, прометон, прометрин, пропаніл, піразон, піридат, сидурон, симазин, симетрин, тебутиурон, тербацил, тербуметон, тербутилазин та триетазин, їх солі і естери та їх суміші.

Інгібітори ALS та AHAS включають, наприклад, амідосульфурон, азимсульфурон, бенсульфурон-метил, біспірибак-натрію, хлоримурон-етил, хлорсульфурон, циносульфурон, клорансулам-метил, циклосульсумурон, диклолулам, етаметоксульфурон-метил, етоксисульфурон, флазасульфурон, флоразулам, флукарбазон, флуцетосульфурон, флуметалум, флюпірсульфурон-метил, форсамсульфурон, галосульфурон-метил, імазаметхабенц, імазамокс, імазапек, імазапек, імазакін, імазетапек, імазосульфурон, йодосульфурон, метсульфурон-метил, нікосульфурон, пеносулам, примісульфурон-метил, пропоксикарбазон-натрію, просульфурон, піразосульфурон-етил, пірибеноксим, піритіобак, риссульфурон, метилсульфоместурон, сульфосульфурон, тифенсульфурон-метил, триасульфурон, трибенаврон-метил, трифлорісульфурон та метилтифлосульфурон, їх солі і естери та їх суміші.

Інгібітори мітозу включають анілофос, біфанін, DCPA, дитіопір, етафлуралін, флуфенацет, мефенацет, оризалін, пендіметалін, тіазопір та трифлуралін, їх солі і естери та їх суміші.

Інгібітори PPO включають, наприклад, ацифлуорфен, азафенідин, біфенокс, бутафенаціл, карфентазол-етил, флуфенпір-етил, флумікорак, флумікорак-пентил, флуміоксазин, флуороглікофен, флуаціатметил, фомесафен, лактофен, оксадіаргал, оксадіазон, оксифлуорфен, пірафлуфен-етил, сафлуфенаціл та сульфентазол, їх солі і естери та їх суміші.

Інгібітори каротеноїдного біосинтезу включають, наприклад, аклоніфен, амітрол, бефлубутамід, бензофенап, клімозон, дифлуфенікан, флуорідон, флуорохлоридон, флуртамон, ізоксфлутол, мезотріон, норфлуразон, піколінафен, піразолінат, піразоксифен, сулькотріон, темботріон і топрамезон, їх солі і естери та їх суміші.

Інгібітори PS I включають дикват і паракват, їх солі і естери та їх суміші.

Інгібітори целюлози включають діхлорбеніл та ізоксабен.

Роз'єднувач окислювального фосфорилування являє собою динотерб та його естери.

Інгібітори транспорту ауксину включають дифлуфензопір та напаталампуп, їх солі і естери та їх суміші.

Інгібітор дигідропероатсинтази являє собою асулам та його солі.

Інгібітори біосинтезу жирних кислот та ліпідів включають бенсулід, бутилат, циклоат, EPTC, еспрокарб, молінат, пебулат, просульфокарб, тіобенкарб, триалат та вірнолат їх солі і естери та їх суміші.

Деякі переважні когербіциди включають флуміоксазин, флуометурон, діурон, сульфентазол, фомозефен, метрибузін, сафлуфенаціл, тіенкарбазон, мезотріон, атразин, ізоксфлутол, 2,4-D, диамба та гліфосат, їх солі та ефіри, рацемічні суміші та розчинені ізомери і їх суміші. У деяких варіантах реалізації винаходу когербіцид включає фомозефен та/або сіль фомозефена, таку як фомозефен натрію.

Як правило, масове відношення мікроінкапсульованого пестициду до спільного пестициду може становити від близько 1:10 до близько 10:1, від близько 1:8 до близько 8:1 або від близько 1:6 до близько 6:1. У різних варіантах реалізації винаходу, коли мікроінкапсульований пестицид являє собою ацетамідний гербіцид, маса гербіциду ацетаміду може бути більшою, ніж маса когербіциду. В іншому варіанті реалізації винаходу масове відношення ацетамідного гербіциду до когербіциду (на основі еквіваленту кислот) може становити від близько 1:30 до близько 30:1, від близько 1:20 до близько 20:1, від близько 1:10 до близько 10:1, від близько 1:8 до близько 8:1, від близько 1:5 до близько 5:1, від близько 1:1 до близько 30:1, від близько 1:1 до близько 20:1, від близько 1:1 до близько 10:1, від близько 1:1 до близько 8:1, від близько 1:1 до близько 5:1, від близько 1:1 до близько 3:1, від близько 2:1 до близько 30:1, від близько 2:1 до близько 20:1, від близько 2:1 до близько 10:1, від близько 2:1 до близько 8:1, від близько 2:1 до близько 5:1, від близько 2:1 до близько 3:1, від близько 1:1,5 до близько 30:1, від близько 1:1,5 до близько 20:1, від близько 1:1,5 до близько 15:1, від близько 1:1,5 до близько 10:1, від близько

1:1,5 до близько 8:1, від близько 1:1,5 до близько 5:1 або від близько 1:1,5 до близько 3:1.

Було виявлено, що деякі копестиди збільшують швидкість вивільнення мікроінкапсульованих пестицидів. Тим не менш, включення агенту, який модулює вивільнення, відповідно до цього винаходу, контролює або зменшує потенційно негативні впливи на швидкість вивільнення мікрокапсульованого пестициду. Таким чином, різні копестиди можуть бути включені у рідку пестицидну суміш без істотного впливу на швидкість вивільнення мікроінкапсульованих пестицидів.

Зокрема було встановлено, що деякі кислотні когербіциди, такі як дикамба, значно підвищують швидкість вивільнення інкапсульованих ацетамідних гербіцидів, таких як ацетохлор, особливо коли вони попередньо змішані у концентрат, що містить інкапсульований ацетамідний гербіцид. У цьому випадку збільшення швидкості вивільнення ацетамідного гербіциду може бути надзвичайно шкідливим для чутливих культур. Проте введення агенту, який модулює вивільнення за цим винаходом значно зменшує або усуває цю проблему, тим самим дозволяючи попередньо змішувати мікрокапсульований ацетамід та кислотний когербіцид у концентрованій композиції.

Відповідно, рідка гербіцидна суміш за цим винаходом містить

(a) щонайменше один мікроінкапсульований ацетамідний гербіцид у формі частинок, диспергований у водному рідкому середовищі, який містить наповнювач, що не змішується з водою, який містить ацетамідний гербіцид, і полісечовинну стінку оболонки, що вміщує наповнювач;

(b) агент, який модулює вивільнення, що містить полівалентний катіон металу, причому молекулярна маса агента, який модулює вивільнення, не більша ніж близько 1000 г/моль, та

(c) кислотний когербіцид.

Подальші варіанти реалізації цього винаходу включають водну композицію гербіцидного концентрату, яка містить:

(a) щонайменше один мікроінкапсульований ацетамідний гербіцид у формі частинок, диспергований в водному рідкому середовищі, який містить наповнювач, що не змішується з водою, який містить ацетамідний гербіцид, і полісечовинну стінку оболонки, що вміщує наповнювач, причому концентрація ацетамідного гербіциду в композиції на основі активного інгредієнта являє собою щонайменше близько 10 мас. %, щонайменше близько 15 мас. %, щонайменше близько 20 мас. %, щонайменше близько 25 мас. %, щонайменше близько 30 мас. %, щонайменше близько 35 мас. %, щонайменше близько 40 мас. %, щонайменше близько 45 мас. %, щонайменше близько 50 мас. %, щонайменше близько 55 мас. %, або, щонайменше близько 60 мас. %, при цьому полісечовинна стінка оболонки утворена в полімеризаційному середовищі шляхом реакції полімеризації між компонентом поліізоціанату, що містить поліізоціанат або суміш поліізоціанатів, і поліамінним компонентом, що містить поліамін або суміш поліамінів, з утворенням полісечовини, і при цьому кількість молярних еквівалентів аміну, що містяться в поліамінному компоненті, до молярних еквівалентів ізоціанату, що містяться в поліізоціанатному компоненті, становить щонайменше 1,01:1;

(b) агент, який модулює вивільнення, що містить полівалентний катіон металу, причому молекулярна маса агенту, який модулює вивільнення, не більша ніж близько 1000 г/моль, при цьому відношення молей катіона полівалентного металу до молярних еквівалентів аміну, що містяться в поліамінному компоненті становить від близько 0,05:1 до близько 10:1; та

(c) кислотний когербіцид (наприклад, сіль дикамби).

Кислотний когербіцид може включати гербіцид ауксину, що вибирають з групи, яка складається з 2,4-D, 2,4-DB, дихлоропропу, МСРА, МСРВ, амінопіраліду, клопіраліду, флуороксіпіру, триклопіру, диклопіру, мекопропу, дикамби, піклорами та кванклораку, їх солей і естерів, та їх сумішей. В різних варіантах реалізації винаходу кислотний когербіцид включає сіль дикамби, таку як сіль лужного металу або амінову сіль дикамби. Конкретні приклади солей дикамби включають натрієву сіль дикамби, калійну сіль дикамби, сіль моноетаноламіну дикамби, дигліколамінну сіль дикамби, диметиламінну сіль дикамби та їх комбінацій. У цих та інших варіантах реалізації винаходу кислотний когербіцид включає сіль 2,4-D (наприклад, солі лужного металу або аміну сіль). В деяких варіантах реалізації винаходу кислотний когербіцид включає щонайменше один гербіцид, вибраний з групи, яка складається з гліфосату, фомозефену, мезотриону, гліфосинату, дикамби, її солей і естерів та їх комбінацій.

У деяких варіантах реалізації винаходу маса ацетамідного гербіциду може бути меншою, ніж маса когербіциду, на основі кислотної еквівалентності. Наприклад, масове відношення ацетамідного гербіциду до когербіциду (яке базується на кислотному еквіваленті) може становити від близько 1:1,5 до близько 30:1, від близько 1:1,5 до близько 20:1, від близько 1:1,5 до близько 15:1, від близько 1:1,5 до близько 10:1, від близько 1:1,5 до близько 8:1, від близько

1:1,5 до близько 5:1, від близько 1:1,5 до близько 3:1, від близько 1:15 до близько 15:1. У різних варіантах реалізації винаходу маса ацетамідного гербіциду більша, ніж маса когербіциду, на основі кислотної еквівалентності. Наприклад, масове відношення ацетамідного гербіциду до когербіциду (на основі кислотної еквівалентності) може становити від близько 1:30 до близько 30:1, від близько 1:20 до близько 20:1, від близько 1:10 до близько 10:1, від близько 1:8 до близько 8:1, від близько 1:5 до близько 5:1, від близько 1:1 до близько 30:1, від близько 1:1 до близько 20:1, від близько 1:1 до близько 10:1, від близько 1:1 до близько 8:1, від близько 1:1 до близько 5:1, від близько 1:1 до близько 3:1, від близько 2:1 до близько 30:1, від близько 2:1 до близько 20:1, від близько 2:1 до близько 10:1, від близько 2:1 до близько 8:1, від близько 2:1 до близько 5:1, від близько 2:1 до близько 3:1, від близько 1:1,5 до близько 30:1, від близько 1:1,5 до близько 20:1, від близько 1:1,5 до близько 15:1, від близько 1:1,5 до близько 10:1, від близько 1:1,5 до близько 8:1, від близько 1:1,5 до близько 5:1 або від близько 1:1,5 до близько 3:1.

Композиції, що містять солі лужних металів когербіциду ауксину

Як зазначалося, було встановлено, що деякі кислотні когербіциди можуть збільшувати швидкість вивільнення мікроінкапсульованого ацетамідного гербіциду, особливо коли когербіцид попередньо додають у гербіцидний концентрат. Зокрема, було виявлено, що певні когербіциди ауксину, такі як дикамба, можуть збільшувати швидкість вивільнення мікроінкапсульованих ацетамідних гербіцидів, таких як ацетохлор. Збільшення швидкості вивільнення ацетамідного гербіциду з мікрокапсул може спричинити пошкодження чутливих культур.

Як не дивно, було встановлено, що включення солі лужного металу когербіциду ауксину в водну композицію гербіцидного концентрату (тобто премікс-концентрат), що містить мікроінкапсульований ацетамідний гербіцид, забезпечує застосування суміші (тобто, розведення концентратної композиції), яка проявляється як підвищена безпека рослин при застосуванні. Тобто, навіть якщо швидкість вивільнення ацетамідного гербіциду може збільшуватися внаслідок присутності когербіциду ауксину, використання солі лужних металів когербіциду ауксину, однак, забезпечує підвищену безпеку врожаю порівняно з іншими солями, такими як амінні солі гербіциду ауксину.

У цій водній композиції гербіцидного концентрату, щонайменше, один мікроінкапсульований ацетамідний гербіцид у формі частинок диспергований у водному рідкому середовищі. Мікроінкапсульований ацетамідний гербіцид у формі частинок містить наповнювач, що не змішується з водою, який містить ацетамідний гербіцид, та полісечовинну стінку оболонки, яка вміщує наповнювач. Сіль когербіциду ауксину розчиняють у водній рідині. Відповідні ацетамідні гербіциди та когербіциди ауксину зазначені вище. Наприклад, переважні ацетамідні гербіциди включають ацетохлор, алахлор, метолахлор, S-метолахлор, диметанамід, диметанамід-П, бутахлор та комбінації. Переважні когербіциди ауксину включають 2,4-D, 2,4-DB, дихлоропроп, МСРА, МСРВ, амінопіралід, клопіралід, флуроксипіри, триклопіру, диклопір, мекопроп, дикамбу, піклорам та кванклолак, їх солі і естери, та їх суміші. У різних варіантах реалізації винаходу когербіцид ауксину включає дикамбу. У деяких варіантах реалізації винаходу когербіцид ауксину включає 2,4-D.

Придатні солі лужних металів когербіциду ауксину включають сільськогосподарсько придатні солі лужних металів. Наприклад, солі лужних металів можуть включати натрій та/або калій. У різних варіантах реалізації винаходу сіль лужного металу включає натрій (наприклад, дикамба натрію, 2,4-D натрію та ін.). У деяких варіантах реалізації винаходу сіль лужного металу включає калій (наприклад, дикамба калію, 2,4-D калію та ін.).

Загалом, концентрація ацетамідного гербіциду в водній композиції гербіцидного концентрату на основі активних інгредієнтів становить щонайменше близько 10 мас. %, щонайменше близько 15 мас. %, щонайменше близько 20 мас. %, щонайменше близько 25 мас. %, щонайменше близько 30 мас. %, щонайменше близько 35 мас. %, щонайменше близько 40 мас. %, щонайменше близько 45 мас. %, щонайменше близько 50 мас. %, щонайменше близько 55 мас. %, або щонайменше близько 60 мас. %. Наприклад, концентрація ацетамідного гербіциду на основі активного інгредієнта може бути від близько 10 мас. % до близько 65 мас. %, від близько 10 мас. % до близько 60 мас. %, від близько 10 мас. % до близько 50 мас. %, від близько 10 мас. % до близько 40 мас. %, від близько 10 мас. % до близько 30 мас. %, від близько 15 мас. % до близько 65 мас. %, від близько 15 мас. % до близько 60 мас. %, від близько 15 мас. % до близько 50 мас. %, від близько 15 мас. % до близько 40 мас. %, від близько 15 мас. % до близько 30 мас. %, від близько 20 мас. % до близько 65 мас. %, від близько 20 мас. % до близько 60 мас. %, від близько 20 мас. % до близько 50 мас. %, від близько 20 мас. % до близько 40 мас. %, від близько 20 мас. % до близько 35 мас. %, від близько 20 мас. % до близько 30 мас. %, від близько 25 мас. % до близько 65 мас. %, від

близько 25 мас. % до близько 60 мас. %, від близько 25 мас. % до близько 50 мас. %, від близько 25 мас. % до близько 40 мас. %, від близько 25 мас. % до близько 35 мас. %, від близько 30 мас. % до близько 65 мас. %, від близько 30 мас. % до близько 60 мас. %, від близько 30 мас. % до близько 50 мас. %, від близько 30 мас. % до близько 40 мас. % або від близько 30 мас. % до близько 35 мас. %.

Крім того концентрація когербіциду ауксину в композиції на основі кислотного еквівалента становить щонайменше близько 1 мас. %, щонайменше близько 5 мас. % або щонайменше 10 мас. %. Наприклад, концентрація когербіциду ауксину в композиції на кислотно-еквівалентній основі може становити від близько 1 мас. % до близько 30 мас. %, від близько 1 мас. % до близько 25 мас. %, від близько 1 мас. % до близько 20 мас. %, від близько 1 мас. % до близько 15 мас. %, від близько 1 мас. % до близько 10 мас. %, від близько 5 мас. % до близько 30 мас. %, від близько 5 мас. % до близько 25 мас. %, від близько 5 мас. % до близько 20 мас. %, від близько 5 мас. % до близько 15 мас. %, від близько 5 мас. % до близько 10 мас. %, від близько 10 мас. % до близько 30 мас. %, від близько 10 мас. % до близько 25 мас. %, від близько 10 мас. % до близько 20 мас. % або від близько 10 мас. % до близько 15 мас. %.

Також, масове відношення ацетамідного гербіциду до гербіциду ауксину (на основі еквіваленту кислот) у водній композиції гербіцидного концентрату може становити від близько 1:30 до близько 30:1, від близько 1:20 до близько 20:1, від близько 1:10 до близько 10:1, від близько 1:8 до близько 8:1, від близько 1:5 до близько 5:1, від близько 1:1 до близько 30:1, від близько 1:1 до близько 20:1, від близько 1:1 до близько 10:1, від близько 1:1 до близько 8:1, від близько 1:1 до близько 5:1, від близько 1:1 до близько 3:1, від близько 2:1 до близько 30:1, від близько 2:1 до близько 20:1, від близько 2:1 до близько 10:1, від близько 2:1 до близько 8:1, від близько 2:1 до близько 5:1, від близько 2:1 до близько 3:1, від близько 1:1.5 до близько 30:1, від близько 1:1.5 до близько 20:1, від близько 1:1.5 до близько 15:1, від близько 1:1.5 до близько 10:1, від близько 1:1.5 до близько 8:1, від близько 1:1.5 до близько 5:1, від близько 1:1.5 до близько 3:1, від близько 1:15 до близько 15:1, від близько 1:10 до близько 10:1, від близько 1:8 до близько 8:1, від близько 1:5 до близько 5:1, від близько 1:1 до близько 20:1, від близько 1:1 до близько 15:1, від близько 1:1 до близько 10:1, від близько 1:1 до близько 8:1, від близько 1:1 до близько 5:1 або від близько 1:1 до близько 3:1.

Водна композиція гербіцидного концентрату може включати інші ознаки, як описано в цьому описі. Наприклад, водна композиція гербіцидного концентрату може включати різні ознаки, описані вище, стосовно мікроінкапсуляції, рідких пестицидних сумішей та агенту, який модулює вивільнення.

Як зазначалося, водна композиція гербіцидного концентрату може містити додаткові когербіциди (тобто один або більше когербіцидів на додаток до когербіциду ауксину та ацетамідного гербіциду), як зазначено в цьому документі, також, як правило, розчинені або дисперговані у рідкому середовищі, що включає диспергований мікроінкапсульований ацетамідний гербіцид. Прикладами класів додаткових когербіцидів є інгібітори фотосистеми II, інгібітори АККаз, інгібітори ацетолактатсинтази або інгібітори синтази ацетогідроксикислот, інгібітори РРО, інгібітори біосинтезу каротиноїдів та ін. Конкретні приклади переважних додаткових когербіцидів включають гліфосат, глюфосинат, флуміоксазин, фомезафен, лактофен, сульфентазон, оксифлуорфен, сафлюфенацил, метрибумін, тієнкарбазон, мезотрион, атразин, флуметалам, ізоксафлутол та флюмestрурон, їх солі та естери, рацемічні суміші та їх розчинені ізомери, та їх суміші. У деяких варіантах реалізації винаходу додатковий когербіцид включає еафомезафен та/або сіль фомезафену, таку як фомезафен натрію. У деяких варіантах реалізації винаходу додатковий когербіцид включає метрибузін. В інших варіантах реалізації винаходу, рідкі пестицидні суміші включають трипозиційну комбінацію мікроінкапсульованого ацетохлору, дикамби натрію та фомозефену та/або солі фомезафену, такої як фомезафен натрію або метрибузін.

Суміші для застосування

Рідкі пестицидні суміші (наприклад, водні композиції гербіцидного концентрату) можна розбавити водою, як потрібно, для одержання сумішей для застосування. Наприклад, коли мікроінкапсульований пестицид містить ацетамідний гербіцид, то рідкі пестицидні суміші корисні як гербіциди з контрольним вивільненням. Таким чином, цей винахід також стосується способу нанесення суміші для застосування, яка є розведенням концентрованої композиції для контролю росту рослин. Завантаження ацетамідного гербіциду в суміші для застосування, як правило, становить не більше ніж близько 5 % мас. або від близько 0,1 % до близько 5 % за масою активних інгредієнтів, таких як 5 %, 4 %, 3 %, 2 %, 1 %, 0,5 % або 0,1 % за масою на основі активного інгредієнта.

Суміш для застосування може бути застосована до поля відповідно до способів, відомих

фахівцям в цій галузі техніки. У деяких варіантах реалізації винаходу суміш для нанесення застосовується до ґрунту, перед посадкою культурних рослин або після посадки, але до всходів. Оскільки властивості вивільнення інкапсульованих частинок ацетамідного гербіциду регулюються, можна регулювати час початку (або збільшення вивільнення), тим самим

5 забезпечуючи як комерційно прийнятний контроль бур'янів, так і комерційно прийнятну швидкість пошкодження врожаю.

Ефективна кількість інкапсульованого ацетамідного гербіциду та необов'язкового когербіциду, що застосовується до сільськогосподарського поля, залежить від ідентичності гербіцидів, швидкості вивільнення капсул або мікрокапсул, оброблюваної культури та умов середовища, особливо типу ґрунту і вологості. Як правило, рівень застосування ацетамідних гербіцидів, таких як, наприклад, ацетохлор, становить близько 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 або 10 кілограмів гербіциду на гектар, або їх діапазони, наприклад, від 0,5 до 10 кілограмів на гектар, від 0,5 до 10 кілограмів на гектар, від 0,5 до 5 кілограмів на гектар, або від 1 до 5 кілограмів на гектар. У деяких варіантах реалізації винаходу кількість для сорго, рису та пшениці становить від близько 0,85 до близько 1 кілограма на гектар.

Як правило, рівень застосування необов'язкових когербіцидних гербіцидів, таких як, наприклад, дикамба, становить близько 0,05, 0,1, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 4 або 5 кілограмів гербіциду на гектар, або їх діапазони, наприклад, від 0,1 до 5 кілограмів на гектар, від 0,5 до 2,5 кілограмів на гектар, або від 0,5 до 2 кілограмів на гектар.

Застосовувані суміші водних гербіцидних концентратів переважно застосовують до сільськогосподарського поля протягом певного періоду розвитку рослинництва. У різних варіантах реалізації цього винаходу застосовувана суміш, одержана з водного гербіцидного концентрату, застосовується після появи рослин. Для цілей цього винаходу пост-поява рослин включає початкове виникнення з ґрунту, тобто "при розтріскуванні". У деяких варіантах реалізації винаходу суміш для нанесення застосовується до поля від 1 до 40 діб до посадки сільськогосподарської культури та/або предпояви (тобто від посадки сільськогосподарської рослини до висадження або розтріскування, але не включаючи, виникнення або розтріскування) у порядку щоб забезпечити контроль над новоутвореними одиночковими та дрібними посівними дводольними видами без значного пошкодження рослин. У різних варіантах реалізації винаходу, суміш для застосування, яка готується з водного гербіцидного концентрату за цим винаходом, застосовується до предпояви бур'янів.

Застосовувані суміші водних гербіцидних концентратів згідно з цим винаходом корисні для боротьби з різноманітністю бур'янів, тобто рослин, які вважаються незручностями або конкурентами комерційно важливих культурних рослин, таких як кукурудза, соя, бавовник, суха квасоля, луцильна квасоля, картопля, тощо. У деяких варіантах реалізації винаходу застосування суміші застосовують перед виникненням бур'янів (наприклад, застосування перед проростанням). Приклади бур'янів, які можна регулювати за способом за цим винаходом, включають, але не обмежуючись ними, лисохвост луговий (*Alopecurus pratensis*) та інші види бур'янів з роду *Alopecurus*, звичайна трава (*Echinochloa crus-galli*) та інші бур'яни видів в межах роду *Echinochloa*, повзучі бур'яни в межах роду *Digitaria*, білу конюшину (*Trifolium repens*), ячмінь черепахи (*Chenopodium berlandieri*), амарант запрокинутий (*Amaranthus retroflexus*) та інших видів бур'янів в роді *Amaranthus*, портулак огородний, (*Portulaca oleracea*) та інші види бур'янів роду *Portulaca*, *Chenopodium album* та інші види роду *Chenopodium*, *Setaria lutescens* та інших види роду *Setaria*, *Solanum nigrum* та інші види роду *Solanum*, *Lolium multiflorum* та інші види *Lolium* spp., *Brachiaria platyphylla* та інші види *Brachiaria* spp., *Sorghum halepense* та інші види *Sorghum* spp., *Conyza Canadensis* та інші види *Conyza* та *Eleusine indica*. У деяких варіантах реалізації винаходу, бур'яни містять один або більше гліфосат-стійких видів, 2,4-D-стійких видів, стійких до дикамби видів та/або стійких до гербіцидів інгібіторів ALS. У деяких варіантах реалізації винаходу гліфосат-стійкий сорт бур'янів вибирають із групи, що складається з *Amaranthus palmeri*, *Amaranthus rudis*, *Ambrosia artemisiifolia*, *Ambrosia trifida*, *Conyza bonariensis*, *Conyza canadensis*, *Digitaria insularis*, *Echinochloa colona*, *Eleusine indica*, *Euphorbia heterophylla*, *Lolium multiflorum*, *Lolium rigidum*, *Plantago lanceolata*, *Sorghum halepense* та *Urochloa panicoides*.

Деякі культурні рослини, такі як соя, бавовник та кукурудза, менш чутливі до дії ацетамідних гербіцидів та інших когербіцидів, таких як дикамба, ніж бур'яни. Відповідно до цього винаходу та на підставі експериментальних даних на сьогоднішній день вважається, що контрольована швидкість вивільнення ацетаміду з інкапсульованих ацетамідних гербіцидів в комбінації з рослинами, що мають зменшену сприйнятливості ацетаміду, дозволяє комерційно контролювати бур'яни та комерційно прийнятні швидкості пошкодження рослин при інкапсульовані ацетамідні гербіциди застосовуються до поля, або перед посадкою, або попереднім порошком для рослинництва. Це дає змогу використовувати ацетамідні гербіцидні

інгібітори росту паростків, або, необов'язково, ацетамідні гербіцидні інгібітори росту паростків в комбінації з когербіцидом, таким як дикамба, в передпосіві та застосуванні попереднього вирощування рослин.

У деяких варіантах реалізації цього винаходу в рослинництві відносяться, наприклад, кукурудза, соя, бавовник, суха квасоля, квасоля та картопля. Сільськогосподарські рослини включають гібриди, інбриди та трансгенні або генетично модифіковані рослини, що мають специфічні риси або комбінації рис, включаючи, без обмежень, толерантність до гербіцидів (наприклад, стійкість до гліфосату, глюфосинату, дикамби, сетоксидиму, інгібітор PPO та ін.), *Bacillus thuringiensis* (Bt), підвищений вміст олії, підвищений вміст лізину, підвищений вміст крохмалю, харчова цінність та стійкість до посухи. У деяких варіантах реалізації винаходу культурні рослини є толерантними до фосфорорганічних гербіцидів сполук, ацетолацетатсинтази (ALS) або гербіцидів інгібіторів синтази ацетогідрокси кислот (AHAS), гербіцидів ауксину та/або гербіцидів інгібіторів ацетил-КоА карбоксилази (АККази). В інших варіантах реалізації винаходу сільськогосподарські рослини є толерантними до гліфосату, дикамби, 2,4-D, MCPA, квазалофопу, глюфосинату та/або диклофоп-метилу. В інших варіантах реалізації винаходу культуральна рослина є толерантною до гліфосату та/або дикамби. У деяких варіантах реалізації цього винаходу сільськогосподарські рослини є толерантними до гліфосату та/або глюфосинату. У деяких інших варіантах реалізації винаходу сільськогосподарські рослини є стійкими до гліфосату, глюфосинату та дикамби. У цих та інших варіантах реалізації винаходу сільськогосподарські рослини є толерантними до інгібіторів PPO.

Особливо переважними культурними видами є кукурудза, бавовник та соя. У варіантах реалізації винаходу, де сільськогосподарська рослина являє собою кукурудзу, переважно застосовувати суміш при посадці до появи паростків, перед посадкою сільськогосподарської рослини (наприклад, 1-4 тижні до посадки врожаю) та/або після проростання сільськогосподарської рослини. У варіантах реалізації винаходу, де сільськогосподарська рослина являє собою бавовник, переважно застосовувати суміш при посадці до появи паростків, перед посадкою сільськогосподарської рослини (наприклад, 1-4 тижні до посадки врожаю) та/або після проростання сільськогосподарської рослини (наприклад, використовуючи екранований обприскувач, щоб відокремити суміш від культури). У варіантах реалізації винаходу, де сільськогосподарська рослина являє собою сою, переважно застосовувати суміш при посадці до появи паростків, перед посадкою сільськогосподарської рослини (наприклад, 1-4 тижні до посадки врожаю) та/або після проростання сільськогосподарської рослини.

Детально описуючи винахід, буде очевидно, що модифікації та варіанти можливі без відхилення від сфери застосування винаходу, визначеного в доданій формулі винаходу.

ПРИКЛАДИ

Нижче наведені необмежувальні приклади для подальшого ілюстрації цього винаходу.

Приклад 1

Водну композицію гербіцидного концентрату готували згідно з протоколом, описаним у цьому прикладі.

Дисперсія мікроінкапсульованого ацетохлору була підготовлена наступним чином. Внутрішня фаза була підготовлена з компонентами та в кількостях, наведених у Таблиці 1-1. Відсотки вказують приблизний відсоток маси кожного компонента в остаточній водній композиції гербіцидного концентрату.

Таблиця 1-1

Компоненти внутрішньої фази

Інгредієнт	компонент мас. % активний	мас. % в кінцевій композиції концентрату	мас. % активний в кінцевій композиції концентрату
Ацетохлор	96,0	44,79	43,0
ISOPAR M (розчинник, C ₁₁ -C ₁₆ ізоалкани)	100	2,32	2,32
DESMODUR N 3215 (аліфатичний ізоціанат на основі гексаметилендіазоціанату)	100	3,26	3,26

Для приготування внутрішньої фази мікрокапсул з ацетохлором, ацетохлор завантажували до змішувального сосуду. Далі, розчинник ISOPAR M був доставлений в змішувальний сосуд, а

потім додавали поліізоціанати DESMODUR N 3215. Розчин перемішували, одержуючи чистий гомогенний розчин. Розчин може бути запечатаний у посуді для змішування та зберігати до необхідного часу. Перед використанням суміш нагрівають до 50 °C у духовці.

- 5 Зовнішня водна фаза була підготовлена з компонентами та в кількостях, наведених у Таблиці 1-2.

Таблиця 1-2

Компоненти зовнішньої фази

Інгредієнт	мас. % активний	мас. % в кінцевій композиції концентрату	мас. % активний в кінцевій композиції концентрату
Гліцерин	100	8,41	8,41
SOKALAN CP9 (кополімер малеїнова кислота-олефін)	25	2,56	0,64
Казеїнат амонію	100	0,05	0,05
Лимонна кислота	50	0,15	0,05
Сечовина	50	5,0	2,5
Вода	100	33,41	33,41
Триетилентетрамін (TETA)	50	1,655	0,83

- 10 Для приготування зовнішньої фази змішувальний посуд наповнили водою та залишковим фазовим компонентом, відмінним від TETA. Розчин перемішували, одержуючи чистий гомогенний розчин. Розчин може бути запечатаний у посуді для змішування та зберігати до необхідного часу. Перед використанням суміш нагрівають до 50 °C у духовці.

- 15 Межфазне полімеризаційне середовище одержували шляхом першої зарядки зовнішньої фази (без TETA) у чашку для блендера Waring, яка була попередньо нагріта до 50 °C. Комерційний блендер Waring (Waring Products Division, Dynamics Corporation of America, Нью-Хартфорд, штат Коннектикут, Blender 700) працював через змінний автотрансформатор від 0 до 120 вольт. Швидкість змішування змішувача регулювалась потужністю блендера. Внутрішню фазу додавали до зовнішньої фази протягом інтервалу 16 секунд і продовжували змішувати до отримання емульсії.

- 20 Щоб ініціювати полімеризацію та інкапсуляцію внутрішньої фази, TETA додавали до емульсії протягом періоду близько 5 секунд. Швидкість змішувача потім зменшували до швидкості, яка лише створює вихор приблизно від п'яти до п'ятнадцяти хвилин. Емульсію потім переносили на гарячу пластину та перемішували. Реакційний посуд накривають і підтримують при температурі близько 50 °C протягом близько двох годин, і, як було встановлено, це є достатнім часом, щоб ізоціанат реагував практично повністю.

- 25 Суспензії капсул давали остигати до кімнатної температури. Потім мікрокапсули ацетохлору змішували зі стабілізатором, що містить інгредієнти, перераховані нижче в таблиці 1-3, для утворення водної дисперсії мікрокапсул з ацетохлором. Компоненти, наведені в Таблиці 1-3, за винятком буфера, попередньо сполучаються з високошвидкісним змішувачем (Waring Blender або Cowles Dissolver). Отриману попередню суміш стабілізатора потім додають до капсульної суспензії для стабілізації дисперсії мікрокапсул. Нарешті, додають буфер і суміш перемішують щонайменше 15 хвилин, доки вони не будуть візуально однорідними.

Таблиця 1-3

Компоненти стабілізатора

Інгредієнт	мас. % активний	мас. % в композиції концентрату	мас. % активний в композиції концентрату
KELZAN CC (ксантанова камедь)	100	0,06	0,06
Сечовина	50	5	2,5
INVALON DAM (нафталінсульфонатовий конденсат)	40	6,76	2,70
AGNIQUE DFM-111S (Піногасник на основі силікону)	100	0,001	0,001
PROXEL GXL (розчин 1,2-бензіотіазолін-3-ону)	100	0,06	0,06
Каустичний (NaOH)	20	0,02	0,004
Натрій фосфат	100	0,201	0,201

Ця дисперсія ацетохлорних мікрокапсул готувалася для того, щоб мати перевищення мольних еквівалентів аміну до мольних еквівалентів ізоціанату та відношення компонентів гербіциду до оболонки. TETA має приблизну еквівалентну масу 36,6 г/моль. DESMODUR N3215 має приблизну еквівалентну масу 181 г/моль. Середній розмір мікрокапсул ацетохлору становив близько 10 мікрон. Кінцева мікрокапсульована ацетохлорова композиція представлена в Таблиці 1-4. Ця композиція є репрезентативною WARRANT, мікрокапсульований концентрований ацетохлор, доступний у компанії Monsanto Co., Сент-Луїс, штат Міссурі.

Таблиця 1-4

Кінцева композиція 1 мікроінкапсульованого ацетохлору

Інгредієнт	мас. % активний	мас. % в композиції концентрату	мас. % активний в композиції концентрату
Ацетохлор	96,0	44,79	43,0
ISOPAR M (розчинник, C ₁₁ -C ₁₆ ізоалкани)	100	2,32	2,32
DESMODUR N 3215 (аліфатичний ізоціанат на основі гексаметилендіазоціанату)	100	3,26	3,26
Гліцерин	100	8,41	8,41
SOKALAN CP9	25	2,56	0,64
Казеїнат амонію	100	0,05	0,05
Лимонна кислота	50	0,15	0,05
Сечовина	50	10,0	5,0
Вода	100	33,41	33,41
триетилентетрамін (TETA)	50	1,655	0,83
KELZAN CC (ксантанова камедь)	100	0,06	0,06
INVALON DAM (нафталінсульфонатовий конденсат)	40	6,76	2,70
AGNIQUE DFM-111S (Піногасник на основі силікону)	100	0,001	0,001
PROXEL GXL (розчин 1,2-бензіотіазолін-3-ону)	100	0,06	0,06
Каустичний	20	0,02	0,004
Натрій фосфат	100	0,201	0,201

Приклад 2

Готували серію концентратів гербіцидних преміксів, що містять мікроінкапсульований ацетохлор та вибрані солі дикамби. Концентрати солі дикамби були приготовані шляхом змішування води з відповідною сіллю дикамби. Як зазначено в цьому документі, солі дикамби мають такий вигляд: ДГА = дигліколамінова сіль; MEA = сіль моноетаноламіну; Na = сіль натрію; та K = калійна сіль.

Для одержання преміксних концентратів композицію мікроінкапсульованого ацетохлору, приготовану у відповідності до прикладу 1, та концентрати солі дикамби змішували до концентрацій, наведених у Таблиці 2-1. При необхідності додавали воду для регулювання концентрації кожного гербіциду.

Для оцінки потенціалу пошкодження врожаю мікрокапсульованого ацетохлору профіль лабораторії вивільнення ацетохлору був вимірний в лабораторії за допомогою випробувального апарату розчинення SOTAX AT-7 (SOTAX Corporation; Horsham, PA 19044). Водна суспензія, що містить 1 % маси активного інгредієнта мікроінкапсульованого гербіциду ацетохлору, одержували, об'єднавши комбінації премікс-концентрату з деіонізованою водою і змішуючи при 150 об./хв. та 25 °C. Аліквоту кожного розчину відбирали через 24 години. Кожну аліквоту фільтрували через шприц-фільтр (TARGET Ацетат целюлози 0,2 мкм, ThermoFisher Scientific) для видалення будь-яких капсул. Отриманий розчин потім аналізували на ацетохлор за допомогою ВЕРХ. Результати випробувань швидкості випуску представлені в Таблиці 2-1. В якості контрольного елементу використовували композицію мікрокапсульованого ацетохлору, отриману у відповідності до Прикладу 1.

Таблиця 2-1

Швидкість вивільнення з розчинів, виготовлених з премікс-концентратів, що містять ацетохлор і дикамбу

Препарат №	Ацетохлор (% а. і.)	Дикамба (% а. е.)	Сіль дикамби	24-годинна швидкість вивільнення ацетохлору (м.д.)
Контроль (WARRANT)	33,0	0	--	108,6, 176,1
110-B-1	26,24	11,7	DGA	300,4
110-B-2	26,61	11,8	MEA	303,5
110-B-3	23,01	10,2	Na	226,2
110-B-4	25,02	11,1	K	251,4

Ці результати показують, що швидкість вивільнення ацетохлору зростає приблизно в три рази, коли розчин готується з преміксних концентратів, що містять мікроінкапсульований ацетохлор та різні солі дикамби. Результати також показують, що швидкість вивільнення ацетохлору несподівано впливає на спосіб використання дикамби. Коли використовували солі лужного металу (натрій або калій) дикамби, швидкість вивільнення ацетохлору збільшилась відносно контролю, але значно меншою мірою порівняно зі швидкістю вивільнення при використанні аміної солі дикамби.

[0130] Додаткові премікси-концентрати одержували таким же способом, за винятком того, що агент, який модулює вивільнення, що містить полівалентну сіль металу (хлорид кальцію, ацетат кальцію або сульфат міді) спочатку додавали до мікроінкапсульованої композиції ацетохлору до змішування з сольовим концентратом дикамби. Нижче описано типову процедуру для одержання преміксних концентратів мікроінкапсульованого ацетохлору, дикамби та агентів, що модулюють вивільнення.

У склянці 61,40 г 43 % мікроінкапсульованого ацетохлору, одержаного відповідно до Прикладу 1, виливали у пробірку об'ємного стакану 200 мл. Потім частину солі полівалентного металу (наприклад, 0,94 г хлориду кальцію) повільно додавали у склянку, а суспензію безперервно змішували, використовуючи магнітну мішалку. Суспензію змішували протягом щонайменше 30 хвилин, щоб переконатись, що додана полівалентна сіль (наприклад, хлорид кальцію) повністю розчинена. Потім в склянку додавали частину сольового концентрату дикамби (наприклад, 30,39 г дикамби DGA (38,5 % а.е.)), потім воду (наприклад, 7,27 г). Суміш змішували ще 10 хвилин.

Тест на вивільнення, описаний вище, повторювався. Результати наведено в Таблиці 2-2. Результати показують, що додавання полівалентної солі металу до попередньо змішаних концентратів значно знизило швидкість вивільнення ацетохлору. Використання кальцію

(наприклад, хлориду кальцію) було ефективним у зменшенні швидкості вивільнення ацетохлору в чотири рази.

Таблиця 2-2

Швидкість вивільнення з розчинів, виготовлених з премікс-концентратів, що містять ацетохлор, дикамбу та сіль полівалентного металу

Препарат №	Ацетохлор (% а. і.)	Дикамба (% а. е)	Сіль дикамби	Сіль полівалентного металу	Сіль полівалентного металу (мас. %)	24-годинна швидкість вивільнення ацетохлору (м.д.)
110-B-5	22,04	9,8	DGA	CaCl ₂	1,18	118,8
110-B-6	24,87	11,1	MEA	CaCl ₂	1,33	98,6
110-B-7	21,75	9,7	Na	CaCl ₂	1,16	75,0
110-B-8	23,79	10,6	K	CaCl ₂	1,27	77,6
576-A-1	25,18	11,19	DGA	CaCl ₂	1,2	109,5
576-A-4	25,3	11,24	DGA	CaCl ₂	1,05	118,4
126-A-3	25,87	11,5	DGA	Кальцію ацетат	1,38	128,3
126-A-7	25,95	11,53	DGA	Кальцію ацетат	1,73	110,3
126-A-1	25,72	11,43	DGA	Кальцію ацетат	2,29	97,3
110-B-9	21,97	9,8	DGA	CuSO ₄	1,66	197,1
110-B-10	19,55	8,7	Na	CuSO ₄	1,48	136,2

5 Приклад 3

Серію гербіцидних преміксів-концентратів, що містять мікрокапсульований ацетохлор та натрієву сіль дикамби, отримували шляхом змішування мікрокапсульованої суміші ацетохлору, приготованої згідно з Прикладом 1, з дикамби натрію до концентрацій, зазначених у Таблиці 3-1. Хлорид кальцію також додавали до гербіцидних концентратів у різних кількостях в якості агенту, який модулював вивільнення, перед змішуванням дикамби натрію. Тест на вивільнення, описаний у Прикладі 2, повторювали для цих концентратів. Ці результати також наведені в Таблиці 3-1.

Таблиця 3-1

Зразки для визначення асоціації швидкості вивільнення ацетохлору з вмістом іонів кальцію в премікс-концентратах

Препарат №	Ацетохлор (% а. і.)	Na дикамба (% а. е)	CaCl ₂ (мас. %)	Ca ²⁺ /Ацетохлор (мас./мас.)	Молярний еквівалент аміну/молі Ca ²⁺	24-годинна швидкість вивільнення ацетохлору (м.д.)
260-B-6	24,7	30,1	0,00	0	--	231,3
260-B-1	24,6	28,48	0,12	0,0018	11,97	230,2
260-B-2	24,6	27,36	0,25	0,0037	5,75	226,8
260-B-3	24,4	28,85	0,52	0,0077	2,74	209,9
260-B-4	24,3	27,6	0,74	0,011	1,92	151,2
260-B-5	24,4	31,88	1,15	0,017	1,24	126,8

15 Приклад 4

Серію гербіцидних преміксів-концентратів, що містять мікрокапсульований ацетохлор та відібрані солі дикамби, отримували шляхом змішування мікрокапсульованої суміші ацетохлору, приготованої згідно з Прикладом 1, з сіллю дикамби до концентрацій, зазначених у Таблиці 4-1 та 4-2. Одна або більше солей полівалентного металу (хлорид кальцію, ацетат кальцію або

- сульфат міді) додавали до кожного концентрату під час готування як агенти, які модулюють вивільнення. Також до вибраних концентратів додавали ацетат натрію окремо або в комбінації з ЕДТК. Тест на вивільнення, описаний у Прикладі 2, повторювали для цих концентратів. Ці результати також наведені в Таблиці 4-1 та 4-2. В якості контрольного елементу використовували композиції мікрокапсульованого ацетохлору, отриману у відповідності до Прикладу 1.

Таблиця 4-1

Препарат №	Ацетохлор (% а. і.)	Дикамба (% а. е)	Сіль дикамби	CaCl ₂ (мас. %)	CuSO ₄ (мас. %)	Натрію ацетат (мас. %)	ЕДТК (мас. %)	24-годинна швидкість вивільнення ацетохлору (м.д.)
Контроль 1	33	0	--	--	--	--	--	124
Контроль 2	36	0	--	--	--	--	--	116
Контроль 3	43	0	--	--	--	--	--	118
110-C-5	26,4	11,7	DGA	2,4	0	2,2	0	140,0
110-C-6	26,4	11,8	DGA	2,4	0	3,5	0	141,2
110-C-9	26,4	11,8	DGA	1,8	0	0	0	203,9
110-C-10	26,4	11,8	DGA	1,8	0	2,2	0	203,3
110-C-11	26,4	11,7	DGA	1,8	0	4,4	0	203,9
110-C-12	26,4	11,8	DGA	3,0	0	2,2	0,5	179,9
110-C-13	26,4	11,7	DGA	2,4	0	2,2	0,5	135,1
110-C-14	26,4	11,7	DGA	1,8	0	2,2	0,5	240,1
110-D-1	26,4	11,7	DGA	3,0	0	0	0	110,8
110-D-2	26,4	11,7	DGA	2,4	0	2,2	0	123,1
110-D-3	26,4	11,7	DGA	2,4	0	2,2	0,5	133,0
110-D-4	26,4	11,7	DGA	2,4	0	4,4	0	115,7
110-D-5	26,4	11,7	DGA	2,4	0	4,4	0,5	131,0
110-D-6	26,4	11,9	DGA	3,0	0	4,4	0	103,2
110-D-7	26,4	11,9	DGA	3,0	0	2,2	0,5	112,7
110-D-8	26,4	11,9	DGA	1,8	0	4,4	0	128,2
110-D-9	26,4	11,9	DGA	1,8	0	2,2	0,5	157
110-E-1	26,4	11,7	Na	0,9	0,3	0	0	84,10
110-E-2	26,4	11,8	Na	0,9	0	0	0	84,02
110-E-3	26,4	11,7	Na	0,9	0	2,2	0	85,94
110-E-4	26,4	11,8	Na	0,7	0	0	0	89,83
110-E-5	26,4	11,8	DGA	3,0	0	4,4	0,5	125,9
110-E-6	26,4	11,7	DGA	2,4	0	4,4	1,0	118,6

Таблиця 4-2

Препарат №	Ацетохлор (% а. і.)	Дикамба (% а. е.)	Сіль дикамби	Кальцію ацетат (мас. %)	CuSO ₄ (мас. %)	Натрію ацетат (мас. %)	ЕДТК (мас. %)	24-годинна швидкість вивільнення ацетохлору (м.д.)
Контроль 1	33	0	--	--	--	--	--	124
Контроль 3	43	0	--	--	--	--	--	116
758-A-2	25,7	10,3	МЕА	2,1	0	0	0	125
758-A-4	24,8	10,0	МЕА	1,0	0,25	0	0	139
758-L-5	24,0	9,7	МЕА	1,0	0,39	2,99	0	133
758-L-6	24,1	9,7	МЕА	1,0	0,39	3,00	1,07	141
471-N-2	21,8	8,8	Na	0,9	0,44	0	0	106
758-J-9	25,7	10,3	Na	1,0	0,26	0	0	102
758-M-7	25,9	10,4	Na	1,0	0,00	3,22	0	125
758-M-9	24,6	9,9	Na	1,0	0,25	3,06	0	97
758-M-11	24,6	9,9	Na	1,0	0,25	3,06	1,1	119

Приклад 5

- Серію гербіцидних преміксів-концентратів, що містять мікрокапсульований ацетохлор та відібрані солі дикамби, отримували шляхом змішування мікрокапсульованої суміші ацетохлору, приготованої згідно з Прикладом 1, з сіллю дикамби до концентрацій, зазначених у Таблиці 5-1. Одна або більше солей полівалентного металу (ацетат кальцію або сульфат міді) додавали до кожного концентрату під час готування як агент, який модулює вивільнення. Також до вибраних концентратів додавали ацетат натрію окремо або в комбінації з ЕДТК. Тест на вивільнення, описаний у Прикладі 2, повторювали для цих концентратів. Ці результати також наведені в Таблиці 5-1.

Таблиця 5-1

Препарат №	Ацетохлор (% а. і.)	Дикамба (% а. е.)	Сіль дикамби	Кальцію ацетат (мас. %)	CuSO ₄ (мас. %)	Натрію ацетат (мас. %)	ЕДТК (мас. %)	24-годинна швидкість вивільнення ацетохлору (м.д.)
758-A-5	24,06	10,70	МЕА	1,07	0,54	0	0	124
758-L-2	24,90	11,18	МЕА	1,32	0	2,88	0	136
758-L-4	24,34	10,82	МЕА	1,29	0,27	2,83	0	118
758-P-2	24,32	10,79	МЕА	1,3	0,27	2,81	0,44	122
758-P-12	22,44	10,02	Na	0,99	0	0,9	0,6	114
758-P-9	22,19	9,87	Na	0,98	0,25	0,89	0,6	107
758-J-10	24,88	11,06	Na	1,1	0,27	0,93	0	100
758-J-11	25,00	11,18	Na	1,11	0,28	0,99	1,18	114

Приклад 6

- Серію гербіцидних преміксів-концентратів, що містять мікрокапсульований ацетохлор та відібрані солі дикамби, отримували шляхом змішування мікрокапсульованої суміші ацетохлору, приготованої згідно з Прикладом 1, з сіллю дикамби до концентрацій, зазначених у Таблиці 6-1. Сіль полівалентного металу (хлорид кальцію) додавали до кожного концентрату під час готування в якості агентів, які модулюють вивільнення. Тест на вивільнення, описаний у Прикладі 2, повторювали для цих концентратів. Ці результати також наведені в Таблиці 6-1. В якості контрольного елементу використовували композицію мікрокапсульованого ацетохлору, отриману у відповідності до Прикладу 1.

Таблиця 6-1

Препарат №	Ацетохлор (% а. і.)	Дикамба (% а. е)	Сіль дикамби	Кальцію хлорид (мас. %)	24-годинна швидкість вивільнення ацетохлору (м.д.)
Контроль	34	-	-	-	104
260-A-1	26,4	11,7	DGA	-	317
260-A-2	26,4	11,7	Na	-	252
110-L-2	26,4	11,7	DGA	0,94	147
110-P-9	26,4	11,7	Na	0,94	110

Суміші для застосування готували з цих концентратів і застосовували до сої та бавовника для визначення пошкодження врожаю, використовуючи наступну процедуру.

5 Розчини для розпилення розводили до відповідних рівнів застосування з використанням Packard MultiProbe 204DT. Кожне обробку було відтворено 4 рази. Обробку гербіцидними сумішами проводили за допомогою плоского, рівномірного сопла TJET 9501 з тиском, встановленим на рівні 24 фунтів на квадратний дюйм (165 кПа). Насадка для розпилення становила приблизно 16 дюймів над верхівкою рослинного матеріалу. Кожне застосування

10 проводилася за обсягом спрею 10 галонів на акр (ГНА).

Обробку проводили, коли рослини досягли необхідного розміру, висоти або стадії розвитку листків. Для досліджень з безпеки рослин сою обробляли між стадіями формування 2-3 листків, а рослини були висотою близько 15-20 см, обробка бавовника між стадіями формування 3-4 листків, а рослини були висотою близько 20-30 см. Для випробувань ефективності травлення бур'янів ABUTH рослини обробляли на стадії формування 5-6 листків. Данні щодо збереження культур при застосуванні були вибрані для імітації реальних сценаріїв 1X обробки і 2X або надлишкових умов. Ефективність використання відносно бур'янів були вибрані для досягнення відсоткових контрольних оцінок у діапазоні від 50 % при найнижчому рівні до 90 % контролю за найвищим показником. Показники в цьому діапазоні контролю забезпечують найкращі порівняння ефективності між складами, що дозволяє розділити відносну продуктивність дослідних зразків. Структурна показників, яка використовується для цього випробування, залежить від умов навколишнього середовища під час нанесення розпиленням (часу року), оброблюваних видів рослин (високочутливих або стійких) та віку (або розмірів) рослин, що підлягають обробці.

25 На фіг. 1-2 представлені результати пошкодження рослин сої та бавовника, відповідно.

Випробування на швидкість вивільнення і тестування на культуру сої та бавовника повторили для складів, описаних у Таблиці 6-2. У таблиці 6-3 представлені результати тестів збереження врожаю сої та бавовника. Втрата урожаю повідомляється як середній відсоток, розрахований за методом найменших квадратів. Втрати врожаю порівнюються із застосуванням комерційних продуктів HARNESS (доступна від компанії Monsanto Co.) та CLARITY (доступна від BASF) за коефіцієнтами, зазначеними в Таблиці 6-3. HARNESS містить некапсульований ацетохлоровий гербіцид в емульгованому концентраті. CLARITY містить дигліколамінову сіль дикамби. Препарат WARRANT Premix був приготований, змішуючи комерційний концентрат WARRANT (доступний від компанії Monsanto Co.) з концентратом дикамба натрію.

Таблиця 6-2

Препарат №	Ацетохлор (% а. і.)	Дикамба (% а. е)	Сіль дикамби	Кальцію хлорид (мас. %)	24-годинна швидкість вивільнення ацетохлору (м.д.)
Контроль	33	-	-	-	105,8
WARRANT премікс	26,4	11,7	Na	0,8	116,0
260-A-1	26,4	11,7	DGA	-	315,4
260-A-2	26,4	11,7	Na	-	251,5
110-L-2	26,4	11,7	DGA	0,9	146
110-P-9	26,4	11,7	Na	0,8	109,3

Таблиця 6-3

Препарат №	Коефіцієнт застосування (г/га)	Пошкодження сої (%)	Пошкодження бавовника (%)
HARNESS	1260	11,3	7,1
HARNESS	2520	26,3	16,9
CLARITY	560	0,0	0,1
CLARITY	1120	0,0	1,6
WARRANT премікс	1260	0,5	0,8
WARRANT премікс	2520	3,8	0,7
260-A-1	1260	3,3	3,5
260-A-1	2520	10,8	6,3
260-A-2	1260	4,1	1,0
260-A-2	2520	5,3	2,1
110-L-2	1260	1,2	0,4
110-L-2	2520	1,6	2,8
110-P-9	1260	2,5	0,2
110-P-9	2520	2,4	2,4

Результати демонструють, що композиції, які містять хлорид кальцію (склади № 110-L-2, 110-P-9 та премікс WARRANT), демонструють зниження швидкості вивільнення ацетохлора протягом 24 годин і, як правило, знижують пошкодження рослин, порівняно з аналогічними композиціями, але не містять хлорид кальцію (склади № 260-A-1 і 260-A-2).

Результати також демонструють, що пошкодження рослин, як правило, було меншим для препарату № 260-A-2, який містив натрієву дикамбу, порівняно з формулою № 260-A-1, яка містила DGA дикамбу, особливо при більшому коефіцієнті застосування 2520 г/га. Пошкодження врожаю для препарату № 260-A-2 також можна порівняти з препаратами, що містять хлорид кальцію, особливо для бавовника. Результати збереження врожаю для препарату № 260-A-2 є дивним, оскільки 24-годинний коефіцієнт вивільнення ацетохлора для цієї композиції була в 2,5 рази більшою, ніж для препаратів, що містять хлорид кальцію.

Приклад 7

Серію гербіцидних преміксів-концентратів, що містять WARRANT (мікрокапсульований ацетохлор, доступний від компанії Monsanto Co., Сент-Луїс, штат Міссурі) та вибрані согербіциди, були одержані шляхом змішування двох компонентів у воді до концентрацій, зазначених у Таблиці 7-1. Сіль полівалентного металу (хлорид кальцію) додавали до кожного концентрату під час готування в якості агенту, який модулює вивільнення. Тест на вивільнення, описаний у Прикладі 2, повторювали. Результати також наведені в Таблиці 7-1.

Таблиця 7-1

Вплив окремих согербіцидів на вивільнення ацетохлору і вплив Ca^{2+} на швидкість вивільнення

Препарат №	Ацетохлор (% а. і.)	Согербіцид	Согербіцид (мас. %)	CaCl_2 (мас. %)	24-годинна швидкість вивільнення ацетохлору (м.д.)
110-A-5	30,85	Фомесафен	15,43	0	412,7
110-A-6	26,88	Фомесафен	13,44	1,43	111,7
110-A-7	25,04	Глюфосинат	18,78	0	521,3
110-A-8	21,95	Глюфосинат	16,46	1,17	272,1

Приклад 8

Серію гербіцидних концентратів, що містять WARRANT (мікрокапсульований ацетохлор) були змінені до концентрацій, зазначених у Таблиці 8-1. Під час формування до вибраних концентратів додавали сіль полівалентних металів (ацетат кальцію). Тест на вивільнення, описаний у Прикладі 2, повторювали. Результати також наведені в Таблиці 8-1.

Таблиця 8-1

Модуляція швидкості вивільнення WARRANT з ацетатом кальцію

Препарат №	Ацетохлор (% а. і.)	Кальцію ацетат (мас. %)	24-годинна швидкість вивільнення ацетохлору (м.д.)
Контроль	33,0	0	148
758-K-1	32,9	0,24	146
758-K-2	32,8	0,48	111
758-K-3	32,7	0,94	88
758-K-4	32,3	1,84	78

Приклад 9

Серію сумішей для застосування (1 мас. % а.і.) готували з комерційних концентратів DEGREE (мікрокапсульований ацетохлор, доступний від Monsanto Co., Сент-Луїс, штат Міссурі). До кожної суміші додавали полівалентну сіль металу (ацетат кальцію). Тест на вивільнення, описаний у Прикладі 2, повторювали. Результати наведено на фіг. 3 та 4. Результати показують, що швидкість вивільнення ацетохлору знижується з підвищенням концентрації іона полівалентного металу (наприклад, кальцію).

10 Приклад 10

Серію гербіцидних концентрованих преміксів готували шляхом змішування WARRANT (мікроінкапсульований ацетохлор) та вибраних солей дикамби до концентрацій, зазначених у Таблиці 10-1, разом з додатковими компонентами, включаючи диспергатор та стабілізатор. Ацетат натрію також додавали як контрольну добавку для летючості. Кількість солі полівалентного металу (хлорид кальцію), доданої до кожної композиції, варіювалася від 0,0 до 1,6 % мас. Тест на вивільнення, описаний у Прикладі 2, проводили для цих композицій. Результати також наведені в Таблиці 10-1.

Таблиця 10-1

Препарат №	Ацетохлор (% а. і.)	Дикамба (% а. е.)	Сіль дикамби	Кальцію хлорид (мас. %)	Натрію ацетат (мас. %)	24-годинна швидкість вивільнення ацетохлору (м.д.)
100218	26,4	11,7	Na	0,8	3,3	112
100219	26,4	11,7	Na	0,4	3,3	171
100220	26,4	11,7	Na	0,0	3,3	252
100222	26,4	11,7	DGA	0,0	3,3	317
100226	26,4	11,7	Na	1,6	3,3	--

Серія польових випробувань для збереженню врожаю проводилась на полі бавовника (*Gossypium hirsutum*, GOSHI) та сої (*Glycine max*, GLXMA). Час застосування був після проростання культур, а обробки застосовувались за допомогою бек-упаковки або насадкового розпилювача. Суміші для застосування, отримані з композицій, перерахованих у Таблиці 10-1, застосовуються в польових умовах при коефіцієнті застосування 1,26 кг/га та 2,52 кг/га ацетохлору (а.і.) та 0,56 кг/га і 1,12 кг/га дикамби (а.е.). Для порівняння також проводились польові випробування з танковими сумішами CLARITY з WARRANT та CLARITY з DUAL II MAGNUM (неінкапсульований гербіцид S-метолаклолу в концентрованому емульгуючому концентраті, отриманий від Syngenta).

Пошкодження врожаю оцінювали через три доби після обробки. Результати польових випробувань з безпеки рослин наведені в Таблиці 10-2. Повідомляються результати щодо пошкоджень урожаю, який був отриманий із застосуванням суміші CLARITY з WARRANT. Оцінка пошкодження урожаю, яке становить ≥ 0 , але < 1 , вказує на те, що пошкодження урожаю неможливо відрізнити від пошкодження урожаю, яке було зроблено із застосуванням суміші CLARITY з WARRANT. Бал ушкодження врожаю, яка становить > 1 , вказує на те, що пошкодження врожаю є набагато менш шкідливим від пошкодження рослин, яке було вироблено з використанням суміші застосування CLARITY з WARRANT. Бал ушкодження врожаю, яка становить < 0 , вказує на те, що пошкодження врожаю є набагато більше шкідливим

від пошкодження рослин, яке було вироблено з використанням суміші застосування CLARITY з WARRANT.

Таблиця 10-2

Препарат №	1X ступінь некрозу за 3 дні після обробки в порівнянні з некрозом від допомогою CLARITY+WARRANT					
	Всі дані	n	GOSHI	n	GLXMA	n
CLARITY+DUAL II MAGNUM	-9,3	68	-5,8	36	-13,3	32
100218	0,5	68	0,9	36	0,0	32
100219	0,2	68	0,4	36	0,0	32
100220	0,3	68	1,0	36	-0,5	32
100222	-0,7	68	-1,3	36	0,0	32

Таблиця 10-3

Препарат №	2X ступінь некрозу за 3 дні після обробки в порівнянні з некрозом від допомогою CLARITY+WARRANT					
	Всі дані	n	GOSHI	n	GLXMA	n
CLARITY+DUAL II MAGNUM	-16,1	68	-6,5	36	-26,9	32
100218	2,4	68	4,4	36	0,2	32
100219	1,1	68	1,8	36	0,2	32
100220	1,6	68	2,8	36	0,3	32
100222	-0,8	68	-1,4	36	-0,1	32

5

Результати показують, що суміш для змішування у танках CLARITY (дигліколамінна сіль дикамби) та DUAL II MAGNUM (неінкапсульований S-металахлор) була значно більш шкідливою для бавовника та сої порівняно з контролем (суміші для змішування в танках, що містить CLARITY та WARRANT). Препарат 100222 також був шкідливим для бавовника та сої, але набагато меншою мірою порівняно з сумішшю для змішування в танках CLARITY та DUAL II MAGNUM. Препарати 100218 і 100219, які містять катіон полівалентного металу (хлорид кальцію) для модуляції вивільнення ацетохлору, були значно менш шкідливими порівняно з контролем. Крім того, хоча у препараті 100220 виявлено підвищену 24-годинну швидкість вивільнення ацетохлору 252 частин на мільйон, ця композиція несподівано забезпечувала прийнятну урожайність, особливо при підвищеній коефіцієнту застосування.

Приклад 11

Тести на летючість проводили для розпилювальних розчинів, одержаних з концентратів, описаних у Прикладі 10. Розчини для розпилювання CLARITY та суміш CLARITY та WARRANT (тобто розчини для розпилювання, що не містять добавку контролю летючості) також піддавалися випробуванням на летючість для порівняння. Протокол для тестів летючості описаний нижче.

Зволожувачі (24,25 л), отримані від Hummert International (№ 14-3850-2 для гідроміків та 11-3050-1 для 1020 плоских лотків) були модифіковані шляхом розрізання отвору діаметром 2,2 см на одному кінці приблизно 5 см від верху, щоб дозволити вставки скляної пробірки (22 мм ОП), що містить фільтр поліуретанової піни (PUF). Пробірка була закріплена кільцем VITON на кожній стороні стінки зволожувача. Труба для відбору проб повітря, зовнішня для вологого середовища, була оснащена трубопроводом, який був підключений до вакуумного колектора безпосередньо перед відбором зразків.

Плоский лоток під зволожувачем заповнювали 1 літром просіяного сухого або мокрого 50/50 ґрунту (50 % Redi-Earth і 50 % US 10 Field Field) на глибину близько 1 см. Розпилювальні розчини кожної композиції були приготовані для вмісту 1,2 % а.е. дикамби, що еквівалентно швидкості застосування 1,0 фунт/А а.е. на 10 галонів на акр (ГНА), а потім розпорошується на ґрунт кожного зволожувача. Розпорошували чотири окремі коробки для зволоження, щоб мати чотири реплікативних вимірювання для кожної композиції.

Дно плоского лотка, що містить композицію дикамба на ґрунті, було накрите кришкою зі зволожувачем, а кришка була закріплена затискачами. Зібрані мікроелементи зволоження були поміщені в середовище, контрольоване температурою та вологістю, і з'єднано з вакуумним колектором через лінію відбору проб повітря. Вологому камеру встановлювали на 35 °C та 40 % відносної вологості (RH). Протягом 24 годин повітря пропускали через зволожувачі та PUF із швидкістю 2 л на хвилину (LPM), після чого забір повітря була припинений. Після цього

зволожувачі видаляли з контрольованого середовища, а фільтр PUF був видалений. Фільтр PUF екстрагували 20 мл метанолу, а розчин аналізували на концентрацію дикамби за допомогою методів PX-MC, відомих у цій галузі техніки.

- 5 В Таблиці 11-1 приведено середню концентрацію дикамби в повітрі для випробуваних препаратів. Результати показують, що ацетат натрію був ефективним у зменшенні летючості дикамби у десять разів порівняно з розпилювачем розчину CLARITY і розчином розпилення CLARITY і WARRANT.

Таблиця 11-1

Препарат №	Концентрація дикамби в повітрі (нг/л)
CLARITY	0,057
CLARITY+WARRANT	0,061
100218	0,005
100220	0,006
100226	0,006

- 10 При введенні елементів цього винаходу або їх переважних варіантів реалізації, вважається, що об'єкти в однині можуть бути також і в множині. Терміни "містить", "включає" та "має" призначені для включення і означають, що можуть бути додаткові елементи, відмінні від перелічених елементів.

- 15 З огляду на вищесказане, буде видно, що досягнуто кілька об'єктів винаходу та досягнуті інші вигідні результати.

Оскільки різноманітні зміни можуть бути зроблені у вищезазначених композиціях та способах, не відходячи від сфери застосування винаходу, передбачається, що всі речовини, що містяться у вищевказаному описі та показані на супровідних фігурах, повинні інтерпретуватися як ілюстративні, а не в граничному сенсі.

20

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Водна композиція гербіцидного концентрату, яка містить:

- 25 (а) щонайменше один мікроінкапсульований ацетамідний гербіцид у формі частинок, який диспергований в водному рідкому середовищі та включає наповнювач, що не змішується з водою, який містить ацетамідний гербіцид, і полісечовинну стінку оболонки, яка вміщує наповнювач, причому концентрація ацетамідного гербіциду в композиції на основі активного інгредієнта становить щонайменше 10 мас. %, та

- 30 (b) сіль лужного металу ауксинового когербіциду, розчинену у водному рідкому середовищі, причому концентрація ауксинового когербіциду в композиції на основі кислотного еквівалента становить щонайменше 1 мас. %.

2. Водна композиція гербіцидного концентрату за п. 1, яка **відрізняється** тим, що полісечовинна стінка оболонки утворена в полімеризаційному середовищі шляхом реакції полімеризації між компонентом поліізоціанату, що містить поліізоціанат або суміш поліізоціанатів, і поліамінним компонентом, що містить поліамін або суміш поліамінів, з утворенням полісечовини.

3. Водна композиція гербіцидного концентрату за п. 2, яка **відрізняється** тим, що поліізоціанатний компонент містить аліфатичний поліізоціанат.

- 40 4. Водна композиція гербіцидного концентрату за п. 2 або п. 3, яка **відрізняється** тим, що відношення молярних еквівалентів аміну, що містяться в поліаміновому компоненті, до молярних еквівалентів ізоціанату, що містяться в поліізоціанатному компоненті, становить щонайменше 1,01:1.

- 45 5. Водна композиція гербіцидного концентрату за п. 2 або п. 3, яка **відрізняється** тим, що відношення молярних еквівалентів аміну, що містяться в поліаміновому компоненті, до молярних еквівалентів ізоціанату, що містяться в поліізоціанатному компоненті, становить від 1,01:1 до 1,7:1.

6. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 2-5, яка **відрізняється** тим, що масове відношення ацетамідного гербіциду до стінки оболонки становить від 13:1 до 6:1.

- 50 7. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-6, яка **відрізняється** тим, що сіль лужного металу ауксинового когербіциду містить натрій або калій.

8. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-7, яка **відрізняється** тим, що ауксиновий когербіцид вибраний з групи, яка складається з 2,4-D, 2,4-DB, дихлорпропу,

МСПА, МСПВ, амінопіраліду, клопіраліду, флуороксіпіру, триклопіру, диклопіру, мекопропу, дикамби, піклорама та квінклораку, та їх суміші.

9. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-8, яка **відрізняється** тим, що ауксиновий когербіцид містить дикамбу.

5 10. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-9, яка **відрізняється** тим, що ауксиновий когербіцид містить 2,4-D.

11. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-10, яка **відрізняється** тим, що сіль лужного металу ауксинового когербіциду містить натрій.

10 12. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-11, яка **відрізняється** тим, що концентрація ауксинового когербіциду в композиції на кислотно-еквівалентній основі становить від 5 мас. % до 30 мас. %.

13. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-12, яка **відрізняється** тим, що масове відношення ацетамідного гербіциду до ауксинового гербіциду (на основі еквівалента кислот) становить від 1:1 до 30:1.

15 14. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-13, яка додатково містить один або більше додаткових когербіцидів.

15. Водна композиція гербіцидного концентрату за п. 14, яка **відрізняється** тим, що додатковий когербіцид вибраний з інгібіторів ацетил-КоА-карбоксилази, інгібіторів енолпірувілшкімат-3-фосфатсинтази, інгібіторів глутамінсинтез, інгібіторів фотосистеми II, інгібіторів ацетолактатсинтази або синтази ацетогідроксикарбонової кислоти, інгібіторів фотосистеми I, інгібіторів мітозу, інгібіторів протопорфіриногеноксидази, інгібіторів целюлази, роз'єднувача окислювального фосфорилування, інгібіторів дигідрофтороатсинтази, інгібіторів біосинтезу жирних кислот та ліпідів, інгібіторів переносу ауксину та інгібіторів біосинтезу каротиноїдів, їх солей та естерів, рацемічних сумішей та їх розчинів, та їх сумішей.

25 16. Водна композиція гербіцидного концентрату за п. 14 або п. 15, яка **відрізняється** тим, що додатковий когербіцид включає гліфосат або його сіль або естер.

17. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 14-16, яка **відрізняється** тим, що додатковий когербіцид включає глюфосинат або глюфосинат-П або його сіль або естер.

30 18. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 14-17, яка **відрізняється** тим, що додатковий когербіцид включає інгібітор ацетил-КоА-карбоксилази, вибраний із групи, що складається з алоксидиму, бутроксидиму, клетодиму, циклоксидиму, піноксадену, сетоксидиму, тепралоксидиму, тральоксидиму, хлоразифопу, клодинафопу, клофопу, цигалофопу, диклофопу, феноксапропу, фентіапропу, флуазифопу, галоксифопу, ізоксапірифопу, метаміфопу, пропакізафопу, квізалопу та трифопу, їх солей і естерів та їх сумішей.

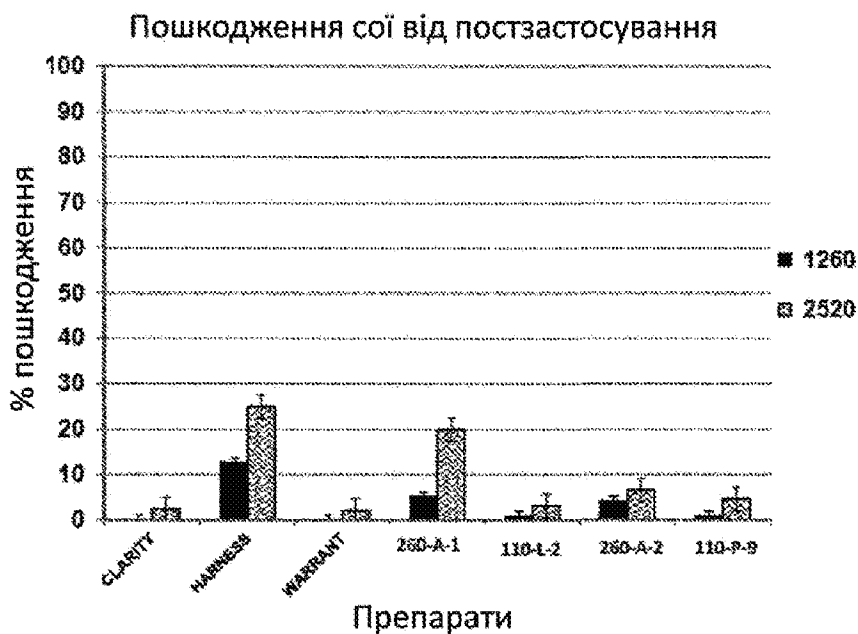
35 19. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 14-18, яка **відрізняється** тим, що додатковий когербіцид включає інгібітор фотосистеми II, вибраний з групи, що складається з аметрину, амікарбазону, атразину, бентазону, бромацилу, бромоксінілу, хлоротолурону, ціаназину, десмедифаму, десметрину, димефурону, діурону, флуометурону, гексазину, іоксінілу, ізопротурону, лінуруну, метамітрону, метибензуруну, метоксурону, метрибузину, монолінуруну, фенмедифаму, прометону, прометрину, пропанілу, піразону, піридату, сидуруну, симазину, симетрину, тебутіуруну, тербацилу, тербуметону, тербутилазину та триетазину, їх солей і естерів та їх сумішей.

45 20. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 14-19, яка **відрізняється** тим, що додатковий когербіцид включає ацетолактатсинтазу або інгібітор синтази ацетогідроксикарбонової кислоти, вибраний з групи, що складається з амідосульфурону, азимсульфурону, бенсульфурон-метилу, біспірибак-натрію, хлоримурон-етилу, хлорсульфурону, циносульфурону, клорансулам-метилу, циклосульфамурону, диклосуламу, етаметсульфурон-метилу, етоксисульфурону, флазасульфурону, флоразуламу, флукарбазону, флуцетосульфурону, флуметсуламу, флупірсульфурон-метилу, форамсульфурону, галосульфурон-метилу, імазаметхабенцу, імазамоксу, імазапіку, імазапіру, імазакіну, імазетапіру, імазосульфурону, йодосульфурону, метсульфурон-метилу, нікосульфурону, пеносуламу, примісульфурон-метилу, пропоксикарбазон-натрію, просульфурону, піразосульфурон-етилу, пірибензоксиму, піритіобаку, римсульфурону, сульфометурон-метилу, сульфосульфурону, тифенсульфурон-метилу, триасульфурону, трибенурун-метилу, трифлорисульфурону та тифлусульфурон-метилу, їх солей і естерів та їх сумішей.

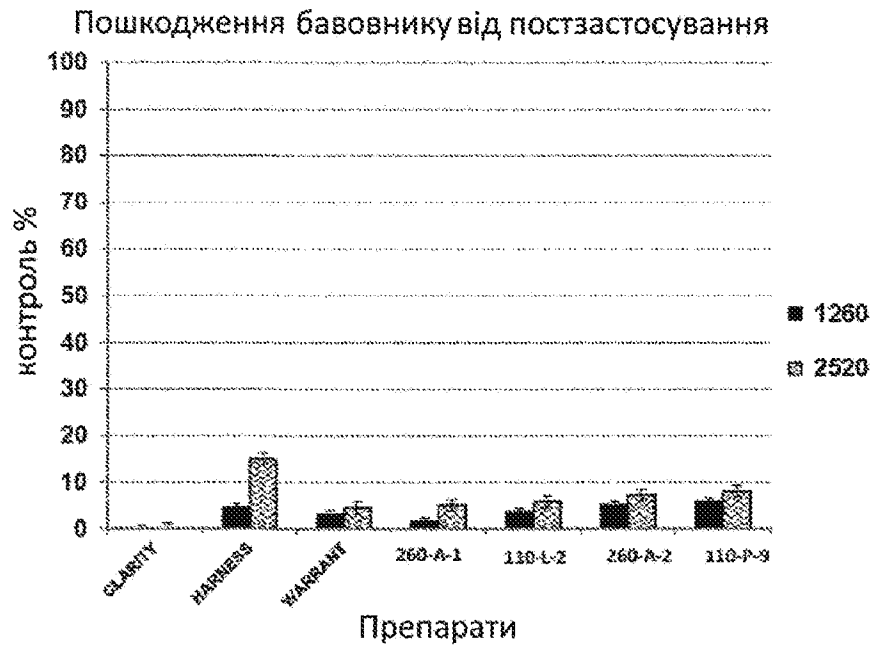
60 21. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 14-20, яка **відрізняється** тим, що додатковий когербіцид включає інгібітор протопорфіриногеноксидази, вибраний з групи, яка складається з ацифлуорфену, азафенідину, біфеноксу, бутафенацилу, карфентазон-етилу,

флуфенпір-етилу, флуміклораку, флуміклорак-пентилу, флуміоксазину, флуороглікофену, флуатіацет-метилу, фомесафену, лактофену, оксадіаргілу, оксадіазону, оксифлуорфену, пірафлуфен-етилу, сафлуфенацилу та сульфентразону, їх солей і естерів та їх сумішей.

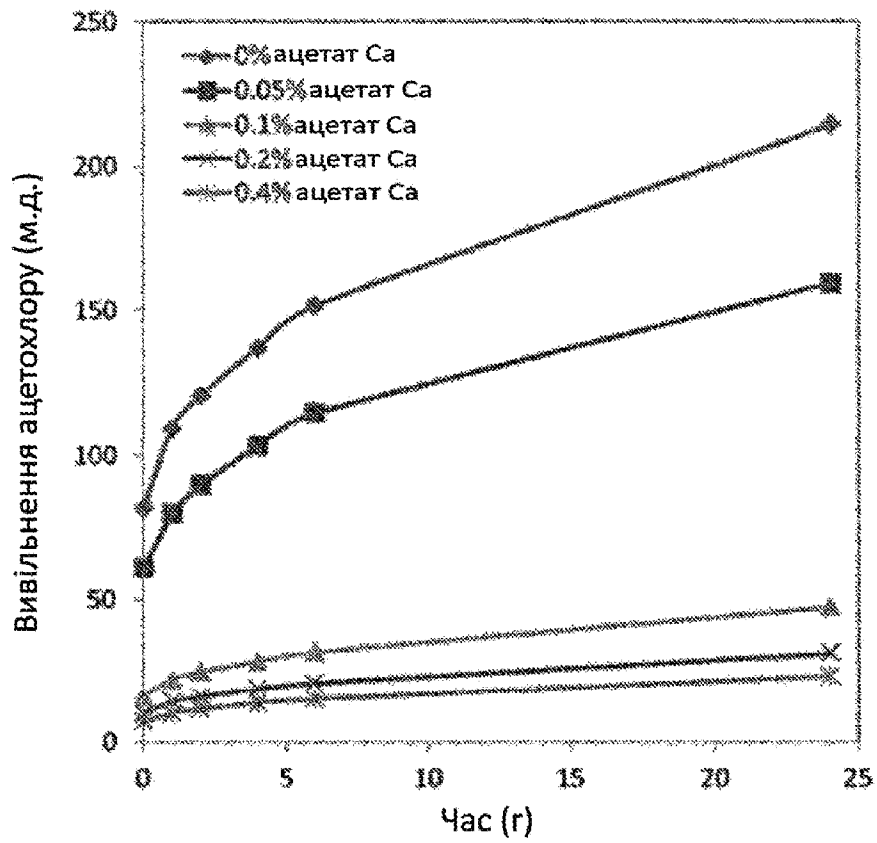
22. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 14-21, яка **відрізняється** тим, що додатковий когербіцид вибраний із групи, що складається з гліфосату, глюфосинату, флуміоксазину, фомесафену, лактофену, сульфентразону, оксифлуорфену, сафлуфенацилу, метрибузину, тіенкарбазону, мезотріону, атразину, флуметсуламу, ізоксафлутолу та флуометурону, їх солей та естерів, рацемічних сумішей та їх розчинених ізомерів, та їх сумішей.
23. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 14-22, яка **відрізняється** тим, що додатковий когербіцид включає фомесафен або його сіль.
24. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 14-23, яка **відрізняється** тим, що додатковий когербіцид включає метрибузин.
25. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-24, яка додатково містить агент, що модулює вивільнення, який містить катіон полівалентного металу, причому молекулярна маса агента, що модулює вивільнення, не перевищує 1000 г/моль.
26. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-25, в якій концентрація ацетамідного гербіциду на основі активного інгредієнта становить від 15 мас. % до 60 мас. %.
27. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-26, в якій ацетамідний гербіцид вибраний з групи, яка складається з ацетохлору, алахлору, бутахлору, бутенахлору, делахлору, діетатилу, диметахлору, диметенаміду, диметенаміду-П, мефенацету, метазохлору, метолахлору, S-метолахлору, напропаміду, претилахлору, пронаміду, пропахлору, пропізохлору, принахлору, тербухлору, тенілахлору і ксилахлору, їх солей і естерів та їх комбінацій.
28. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-26, в якій ацетамідний гербіцид вибраний з групи, яка складається з ацетохлору, алахлору, метолахлору, S-метолахлору, диметенаміду, диметенаміду-П, бутахлору та їх комбінацій.
29. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-26, в якій ацетамідний гербіцид включає ацетохлор.
30. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-29, в якій мікрокапсули мають середній розмір частинок щонайменше 2 мкм.
31. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-29, в якій мікрокапсули мають середній розмір частинок у діапазоні від 2 мкм до 15 мкм.
32. Водна композиція гербіцидного концентрату за будь-яким з пп. 1-31, в якій композиція додатково містить захисну речовину.



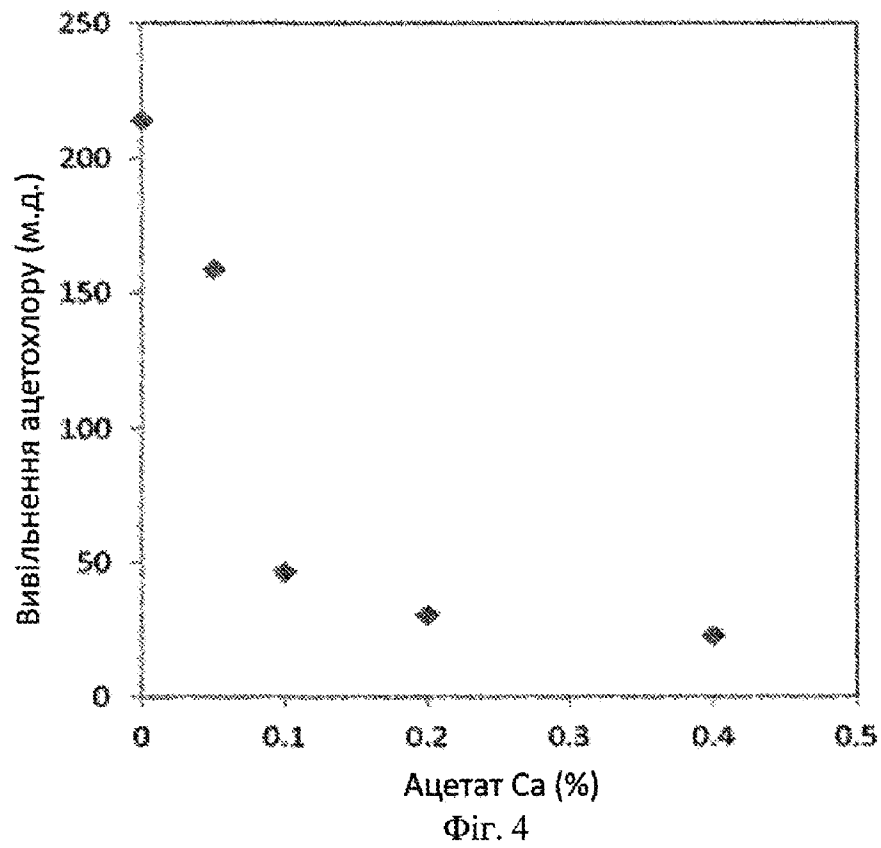
Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3



Комп'ютерна верстка В. Юкін

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