

(19) C2 (11) 52701 (13) UA

(98) АПП "Веполь", а/с 3, м. Київ-119, 04119

(85) 1999-05-11

(74) Маслоva Тетяна Михайлівна, (UA)

(45) [2003-01-15]

(43) [2000-08-15]

(24) 2003-01-15

(22) 1997-10-08

(12) null

(21) 99052601

(46) 2003-01-15

(86) 1997-10-08 PCT/EP97/05535

(30) 196 41 939.5 1996-10-11 DE 196 42 879.3 1996-10-17 DE

(54) ТВЕРДИЙ ЗАСІБ ЗАХИСТУ РОСЛИН ТА СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ, СПОСІБ БОРОТЬБИ З НЕБАЖАНИМ РОСТОМ РОСЛИН, СПОСІБ БОРОТЬБИ З ШКІДЛИВИМИ ГРИБАМИ І ТВАРИНАМИ-ШКІДНИКАМИ ТА СПОСІБ РЕГУЛЮВАННЯ РОСТУ РОСЛИН
ТВЕРДОЕ СРЕДСТВО ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ SOLID PHYTOSANITARY AGENT

(56) DE 2805106 16.08.1979 2 WO 9503356 02.02.1995 2 EP 0498332 12.08.1992 1

(71)

(72) DE Рунге Франк DE Рунге Франк DE Рунге Франк DE Цвісслер Георг Конрад DE Цвісслер Георг Конрад DE Цвісслер Георг Конрад DE Хорн Дітер DE Хорн Дітер DE Хорн Дітер DE Енд Лутц DE Енд Лутц DE Енд Лутц DE Кобер Райнер DE Кобер Райнер DE Kober Reiner DE Шнайдер Карль-Хайнріх DE Шнайдер Карль-Хайнріх DE Шнайдер Карль-Хайнріх DE Штадлер Райнхольд DE Штадлер Райнхольд DE Штадлер Райнхольд DE Ціглер Ханс DE Циглер Ханс DE Ziegler Hans DE Радемахер Вільгельм DE Радемахер Вільгельм DE Rademacher Wilhelm DE Шмідт Оскар DE Шмидт Оскар DE Schmidt Oskar DE Харріес Фолькер DE Харріес Фолькер DE Harries Volker DE Саур Райнхольд DE Саур Райнхольд DE Саур Райнхольд

д

(73) DE БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ DE БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ DE BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Изобретение относится к твердому средству защиты растений, состоящему из а) одного или нескольких преимущественно аморфных, действующих веществ средств защиты растений в форме наноразмерных частиц с водорастворимостью менее 500 мг/л при 25 °С и из б) окружающей эти действующие вещества оболочки, причем средний диаметр наноразмерных частиц активного вещества после повторного диспергирования составляет от 0,05 до 0,8 мкм. Кроме того, изобретение относится к способу борьбы с нежелательной растительностью и растениями и животными-вредителями, а также к способу регуляции роста растений.

Винахід відноситься до твердого засобу захисту рослин, що складається з

а) одного або декількох переважно аморфних, активних речовин засобів захисту рослин у формі нанорозмірних часток з водорозчинністю менше ніж 500 мг/л при 25°C та з

б) оточуючої ці активні речовини оболонки, причому середній діаметр нанорозмірних часток активної речовини після повторного диспергування складає від 0,05 до 0,8 мкм.

Крім того, винахід відноситься до способу боротьби з небажаною рослинністю і рослинами та тваринами-шкідниками, а також до способу регулювання росту рослин.

Solid phytosanitary agent, substantially comprising a) one or several predominantly amorphous solid phytosanitary agents with less than 500 mg/l water solubility at 25°C and b) a coating layer surrounding the constituent (a).

1. Твердий засіб захисту рослин, що складається з а) активної речовини і б) оточуючої оболонки, який **відрізняється** тим, що активна речовина являє собою одну або декілька переважно аморфних, активних речовин засобів захисту рослин у формі нанорозмірних часток з водорозчинністю менше ніж 500 мг/л при 25°C, причому середній діаметр нанорозмірних часток активної речовини після повторного диспергування складає від 0,05 до 0,8 мкм.
2. Засіб за пунктом 1, який **відрізняється** тим, що активна речовина має водорозчинність менше ніж 100 мг/л при 25°C.
3. Засіб за пп. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що він містить оболонковий шар (б) в основному з желатини.
4. Засіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що він містить оболонковий шар (б) в основному з солі конденсату фенолсульфоокислоти-сечовини-формальдегіду.
5. Засіб за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що він містить стабілізатор.
6. Спосіб боротьби з небажаним ростом рослин, який **відрізняється** тим, що на культурну рослину, її життєвий простір і/або її насіння впливають засобом за будь-яким з пп. 1-4, що містить як активну речовину для засобу захисту рослин гербіцидну активну речовину.
7. Спосіб боротьби зі шкідливими грибами і тваринами-шкідниками, який **відрізняється** тим, що шкідливі гриби або тварин-шкідників, їхній життєвий простір або підлягаючі звільненню від них рослини, поверхні, матеріали або приміщення обробляють засобом за будь-яким з пп. 1-4, який як активну речовину містить фунгіцидну активну речовину або є ефективною проти тварин-шкідників активною речовиною для захисту рослин.
8. Спосіб регулювання росту рослин, який **відрізняється** тим, що рослини, їхній життєвий простір і/або їхнє насіння обробляють засобом відповідно до будь-якого з пп. 1-4, що містить як активну речовину захисту рослин регулюючу ріст активну речовину у регулювально ефективній кількості.
9. Спосіб одержання твердого засобу захисту рослин за п. 1, який **відрізняється** тим, що рідку препаративну форму активної речовини для засобів захисту рослин змішують з рідкою препаративною формою матеріалу для оболонки і одержану у такий спосіб покриту активну речовину піддають сушінню відомим способом.
10. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що активну речовину для засобів захисту рослин виділяють безпосередньо перед змішуванням з однією з її солей.

Винахід відноситься до твердого засобу захисту рослин, що складається з одного або декількох переважно аморфних активних речовин засобів захисту рослин у формі нанорозмірних часток з водорозчинністю менше ніж 500мг/л при 25°C і оточуючої ці активні речовини оболонки, причому середній діаметр нанорозмірних часток активної речовини після повторного диспергування складає від 0,05 до 0,8мкм.

Далі винахід відноситься до способу боротьби з небажаним зростанням рослин, способу боротьби з рослинними і тваринними шкідниками та до способу регулювання зростання рослин за допомогою засобів захисту рослин відповідно до винаходу, а також до способу одержання засобів захисту рослин відповідно до винаходу.

Для одержання суспензій як таких твердих активних речовин для засобів захисту рослин часто виходять з твердих, наприклад, порошкоподібних або гранульованих, препаративних форм (композицій) і змішують їх з придатним розчинником, насамперед з водою. У застосовуваних для цього твердих препаративних формах засобів захисту рослин активна речовина має в переважній більшості кристалічну форму. З європейської патентної заявки EP-A 65193 відомий спосіб покриття каротиноїдів, при якому каротиноїд розчиняють, з цього розчину шляхом швидкого перемішування з водним розчином здатного до набрякання колоїду осаджують каротиноїд у колоїднодисперсній формі і отриману дисперсію звільняють від розчинника та диспергатора відомим методом.

З патенту США US-A 5133908 відоме застосування наночасток, тобто часток із середнім діаметром у зоні нанометрів, як носіїв активної речовини і, при необхідності, сушіння ліофілізацією. При цьому виготовлення провадиться при низькій температурі, низькому тиску і при слабкому перемішуванні або без перемішування. Щодо їхньої стабільності і властивостей застосування ці відомі продукти не можуть забезпечити задовільних результатів при захисті рослин.

Даний винахід має завдання запропонувати такі препаративні форми наночасток твердих активних речовин для засобів захисту рослин, які краще придатні у застосовуваних при захисті рослин рідких препаративних формах і які зокрема призводять до підвищення ефективності уведеної до них активної речовини.

Під такими, що підлягають поліпшенню, властивостями продукту маються на увазі наступні:

- швидкість розчинення і розчинність засобів у застосовуваних в сільському господарстві розчинниках,
- зниження застосовуваних кількостей активної речовини для захисту рослин,
- продовження часу дії препаративної форми активної речовини для засобів захисту рослин,
- підвищення початкової дії препаративної форми активної речовини.

Відповідно до цього було винайдено вищевказаний спосіб застосування цього засобу захисту рослин.

Крім того, був винайдений вищевказаний спосіб застосування цього засобу захисту рослин.

Як активна речовина для засобів захисту рослин стосовно даного винаходу застосовуються переважно такі активні речовини або їхні суміші, які мають водорозчинність менше ніж 100, зокрема менше ніж 10мг/л, при температурі 25°C.

Активні речовини для засобів захисту рослин можуть бути ефективними в однаковій мірі проти шкідливих грибів і тваринних шкідників у сільському господарстві та при захисті деревини чи проти небажаного зростання рослин або ж мати регулюючі зростання властивості.

Зокрема придатними є нижченаведені активні речовини для засобів захисту рослин або їхні суміші (якщо не застосовувалася раціональна номенклатура хімічних сполук, їх назви відповідають наведеним у публікації "The Pesticide Manual", The British Crop Protection Council, 10th Edition, London) назвам:

фунгіциди:

дитіокарбамати та їхні похідні, такі як феридиметилдитіокарбамат, цинкбісдиметилдитіокарбамат, цинкетилбісдитіокарбамат, етиленбісдитіокарбамат марганцю, марганець-цинк-етилен-біс-дитіокарбамат, тетраметилтіурамдисульфід, цинк-етиленбіс-дитіокарбамат-полімер, амонієвий комплекс цинк-(N,N-етилен-біс-дитіокарбамат), амонієвий комплекс цинк-(N,N'-пропілен-біс-дитіокарбамату), цинк-(N,N'-пропілен-біс-дитіокарбамат)-полімер, N,N'-поліпропілен-біс-(тіокарбамоїл)дисульфід;

нітропохідні, такі як динітро-(1-метилгептил)фенілкротонат, 2-втор.-бутил-4,6-динітрофеніл-3,3-диметилакрилат, ді-ізо-пропілефір 5-нітро-ізо-фталової кислоти;

гетероциклічні сполуки, такі як 2,4-дихлор-6-(о-хлораніліно)-s-триазин, 2,3-диціано-1,4-дитіоантрахінон, метиловий ефір 1-(бутилкарбамоїл)-2-бензимидазол-карбаїнової кислоти, 2-метоксикарбоніламіно-бензимидазол, 2-(фурил-(2))бензимидазол, 2-(тіазоліл-(4))бензимидазол, N-(1,1,2,2-тетрахлоретилтіо)тетрагідрофталімід, N-трихлорметилтіо-тетрагідрофталімід, N-трихлорметилтіофталімід;

діамід N-дихлорфторметилтіо-N',N'-диметил-N-феніл-сірчаної кислоти, 5-етокси-3-трихлорметил-1,2,3-тіадіазол, 2-роданметилтіобензтіазол, 1,4-дихлор-2,5-диметоксибензол, 8-гідроксигінолін, відповідно його мідна сіль, 2,3-дигідро-5-карбоксанілід-6-метил-1,4-оксатіїн, анілід 2-метил-фуран-3-карбонової кислоти, анілід 2-метил-бензойної кислоти, N-форміл-N-морфолін-2,2,2-трихлор-етилацетал, піперазин-1,4-діілбіс-(1-(2,2,2-трихлор-етил)формамід, 2,6-диметил-N-тридецил-морфолін, відповідно його солі, 2,6-диметил-N-циклододецил-морфолін, відповідно його солі, N-[3-(п-трет.-бутилфеніл)-2-метилпропіл]-цис-2,6-диметилморфолін, 1-[2-(2,4-дихлорфеніл)-4-н-пропіл-1,3-діоксолан-2-іл-метил]-1Н-1,2,4-триазол, N-(н-пропіл)-N-(2,4,6-трихлор-феноксіетил)-N'-імідазол-іл-карбаїд, 1-(4-хлорфенокси)-3,3-диметил-1-(1Н-1,2,4-триазол-1-іл)-2-бутанон, (2-хлорфеніл)-(4-хлорфеніл)-5-піримідин-метанол, біс-(н-хлорфеніл)-3-піридинметанол, 1,2-біс-(3-етоксикарбоніл-2-тіоуреїдо)бензол, 1,2-біс-3-метоксикарбоніл-2-тіоуреїдо)бензол, [2-(4-хлорфеніл)етил]-(1,1-диметилетил)-1Н-1,2,4-триазол-1-етанол, а також різноманітні фунгіциди, такі як 3-[3-(3,5-диметил-2-оксициклогексил)-2-гідрооксіетил]глутаримід, гексахлорбензол, DL-метил-N-(2,6-диметил-феніл)-N-фуроїл(2)аланінат, N-(2,6-диметилфеніл)-N-хлорацетил-DL-2-амінобутиролактон, метиловий ефір DL-N-(2,6-диметилфеніл)-N-(фенілацетил)аланіну, 5-метил-5-вініл-3-(3,5-дихлорфеніл)-2,4-діоксо-1,3-оксазолідин, 3-(3,5-дихлорфеніл)-1-ізо-пропілкарбамоїлгідантоїн, амід N-(3,5-дихлорфеніл)-1,2-диметилциклопропан-1,2-дикарбонової кислоти, 1-[2-(2,4-дихлорфеніл)феніл]-1Н-1,2,4-триазол, 2,4-дифтор-а-(1Н-1,2,4-триазоліл-1-метил)бензгідріловий спирт, 1-((біс-(4-фторфеніл)метилсиліл)метил)-1Н-1,2,4-триазол;

стробілурини, такі як метил-Е-метоксимино-[а-(о-толілокси)-о-толіл]ацетат, метил-Е-2-[2-[6-(2-ціанофенокси)піримідин-4-ілокси]-феніл]-3-метоксіакрилат, метил-Е-метоксимино-[а-(2-феноксифеніл)]ацетамід, метил-Е-метоксимино-[а-(2,5-диметилфенокси)-о-толіл]ацетамід;

анілінопіримідини, такі як N-(4,6-диметилпіримідин-2-іл)анілін, N-[4-метил-6-(1-пропініл)піримідин-2-іл]анілін;

фенілпіроли, такі як 4-(2,2-дифтор-1,3-бензодіоксол-4-іл)пірол-3-карбонітрил;

аміди коричневої кислоти, такі як морфолід 3-(4-хлорфеніл)-3-(3,4-диметоксифеніл) акрилової кислоти;

(+)-цис-1-(4-хлорфеніл)-2-(1H-1,2,4-триазол-1-іл)циклогептанол, метил-(Е)-2-[2-[6-(2-ціанофенокси)піримідин-4-ілокси]феніл]-3-метоксіакрилат і, зокрема, азольні активні початки, такі як N-пропіл-N-[2,4,6-трихлорфенокси]етил]імідазол-1-карбоксамід (Prochlorat), (Z)-2-(1,2,4-триазол-1-іл-метил)-2-(4-фторфеніл)-3-(2-хлорфеніл)-оксиран (Eroxisopazol), 1-бутил-1-(2,4-дихлорфеніл)-2-(1,2,4-триазол-1-іл)-етанол Нехасobazol), 1-[(2-хлорфеніл)метил]-1-(1,1-диметил)-2-(1,2,4-триазол-1-іл)-етанол, 1-(4-фторфеніл)-1-(2-фторфеніл)-2-(1,2,4-триазол-1-іл)-етанол (Flutrifol), (RS)-4-(4-хлорфеніл)-2-феніл-2-(1H-1,2,4-триазол-1-іл)-метил-бутиронітрил, 1-[(2 RS, 4 RS, 2 RS, 4 SR)-4-бром-2-(2,4-дихлорфеніл)-тетрагідрофурфуріл]-1H-1,2,4-триазол, (RS)-2,2-диметил-3-(2-хлорбензил)-4-(1H-1,2,4-триазол-1-іл)-бутан-3-ол, бітертанол, триадимефон, триадименол, бромуконазол, ципроконазол, дифеноконазол, диніконазол, імібенконазол, пропіконазол, флузілазол, тебуконазол, імазаліл, пенконазол, тетраконазол, метконазол, флуквінканазол, фенбуконазол, дритиконазол.

Як азольні активні речовини більш прийнятними є такі активні початки як прохлораз, епоксиконазол, гексаконазол, ципроконазол, дифеноконазол, пропіконазол, флузіконазол, диніконазол, тритиконазол і тебуконазол, причому особливо прийнятно застосовують епоксиконазол.

Активні речовини можуть бути у вигляді їхніх солей або комплексних сполук з металами. Даний винахід охоплює також і суміші цих сполук.

Солі одержують взаємодією з кислотами, наприклад, з такими галоїдводневими кислотами, як фтористоводнева кислота, хлористоводнева кислота, бромистоводнева кислота чи йодистоводнева кислота або сірчана кислота, фосфорна кислота, азотна кислота чи органічні кислоти, такі, як оцтова кислота, трифтороцтова кислота, трихлороцтова кислота, пропіонова кислота, гліколева кислота, молочна кислота, бурштинова кислота, лимонна кислота, бензойна кислота, корична кислота, щавлева кислота, мурашина кислота, бензолсульфокислота, п-толуолсульфокислота, метансульфонкислота, саліцилова кислота, п-аміносаліцилова кислота або 1,2-нафталіндисульфокислота.

Комплексні сполуки металів можуть містити, наприклад, вибірково лише компонент (а) або компонент (б) чи також декілька компонентів (а) або (б). Можна одержувати комплексні сполуки металів, які містять обидва компоненти (а) і (б) разом в одному змішаному комплексі.

Комплексні сполуки металів одержують зі взятої за основу органічної молекули та однієї неорганічної або органічної солі металу, наприклад, галогенідів, нітратів, сульфатів, фосфатів, ацетатів, трифторацетатів, пропіонатів, тартратів, сульфонатів, саліцилатів, бензоатів металів другої головної групи, таких, як кальцій і магній, або третьої і четвертої головних груп, як алюміній, олово або свинець, а також першої до восьмої підгрупи, як хром, марганець, залізо, кобальт, нікель, мідь, цинк. Перевагу надають елементам підгруп 4-го періоду і зокрема міді. Метали можуть при цьому мати різноманітну валентність. Комплексні сполуки металів можуть містити одну або декілька органічних частин молекули як лігандів.

Як гербіциди слід назвати:

тіадіазоли: бромобутиди, димепіперати, дифенамід, етобензанід (бензхломет), флампропметил, ізоксабен, нафталами, пронамід (пропіцамід), пропаніл;

аніліди: анілофос, мефенацет, 2,4-D, 2,4-DB, хломепроп, дихлорпроп, дихлорпроп-Р, флурксіпір, MCPB, напропаміди, напропаніліди, триклопір;

вибілювачі (Bleacher): дифлуфенікан, фторохлоридони, флупоксам, флуридолни, піразолати, сулькотріони (хлормезулоні);

хінолінові кислоти: хінклолак, хінмерак;

хлорацетаніліди: ацетохлор, алахлор, бутахлор, бутенахлор, метазахлор, метолахлор, претилахлор, тенілахлор;

циклогексанони: алоксидим, клетодим, циклоксидим, сетоксидим, тралкоксидим;

дигідробензофурон: етофумезати;

дигідрофурон-3-он: флуртамони;

динітроаніліни: бенефін, бутралін, динітрамін, еталфлуралін, флухлоралін, оризалін, пендиметалін, продіаміни, трифлуралін;

динітрофеноли: бромфеноксим, динотерб, DNOC;

дифенілефіри: ацифторфен-содіум, аклоніфен, біфенокс, хлорнітрофен (CNP), етоксифен, фтороглікофен-етил, фомезафен, лактофен, оксифторфен;

сечовина: хлорбромурон, хлортолурун, кумилурун, дибензилурун, димефурон, діурун, димрун, фторметурун, ізопротурун, лінурун, метабензтіазурун, метобензурун, небурун, сидурун;

імідазолінони: імазахін;

оксадіазоли: оксадіаргил, оксадіазон;

оксиран: тридифані;

феноли: бромоксиніл, іоксиніл;

ефіри феноксифеноксипропіонової кислоти: клодинафоп, цигалофоп-бутил, диклофоп-метил, феноксапроп-етил, феноксапроп-п-етил, фентіапропетил, флуазифоп-бутил, флуазифоп-п-бутил, галоксифоп-етоксіетил, галоксифоп-метил, галоксифоп-п-метил, ізоксапіріфоп, пропаквізафоп, квізалофоп-етил, квізалофоп-п-етил, квізалофоп-тефурил;

фенілпропіонова кислота: хлорфенпроп-метил,

ppі (інгібітори прото-порфіриноген-оксидази): бензофенап, флумихлорак-феніл, сульфентразони;

піридазини: хлоридазон, норфлуразон, піридати;
піридинкарбонові кислоти: дитіопір, піклорам, тіазопір;
примідиловий ефір: pyriithiobac-кислота, КІН-6127;
сульфонаміди: флуметсулам, метосулам;
сульфонілсечовини: амідосульфурон, азимсульфурон, бенсульфурон-метил,
хлоримурон-етил, хлорсульфурон, циносульфурон, циклосульфамурон, етаметсульфурон метил,
флазасульфурон, галосульфурон-метил, імазосульфурон, примісульфурон, просульфурон, піразосульфурон-
етил, римсульфурон, сульфометурон-метил, трифенсульфурон-метил, триасульфурон, трифлусульфурон-
метил;

триазины: аметрин, атразин, ціаназини, диметаметрин, прометрин, пропазин, симазин, симетрин,
тербутетон, тербутрин, тербутилазин, тритацин;

триазолкарбоксамід: триазофенамід;

урацил: ленацил;

різні: беназолін, бенфуризати, бензуліди, бутаміфос, хлортал-диметил (DCPA), кинметилін, дихлобеніл,
фторбенотраніл, мефлуїди, піперофос.

Придатними активними речовинами для інсектицидних та акарицидних засобів захисту рослин є:

ціанофосфати, такі, як сульфорокс, хлорпірифос, фозалони, приміфос-метил, фенітрофос, фосмет,
азинофос-метил, профенофос і метидатіон; такі карбамати, як карбосульфат, феноксикарб, тіокарб і
карбарил; такі піретроїди, як дельтаметрин, етофенпрокс, флувалінат, есфенвалерат, бета-цифлутрин,
циперметрин, L-цигалотрин, циклопротин, біфентин, тралометрин; інші інсектициди, такі, як хлорфенапір,
амітраз, ендосульфат, бенсульфат, фіпроніл і піридафентіон; такі ювеноїди, як флуциклоксирон,
тефлубензурон, гексафлурмурон, лufenурон, дифлубензурон, тейфенозида і феноксакарб; такі акарециди, як
фенбутатин-оксиди, піридабен, фенпіроксимати, феназахін, дикофол, цигексатин і тебуфенпірад.

Більш прийнятними активними речовинами для засобів захисту рослин є BAS 480 F (загальноприйнята
назва: Ерохіпназол), BAS 490 F (загальноприйнята назва: Kresoxim-methyl), хлоридазон і амід N-(((4-метокси-6-
[трифторметил]-1,3,5-триазин-2-іл)аміно)карбоніл)-2-(трифторметил)бензоліної кислоти.

Особливо прийнятними активними речовинами засобів захисту рослин є N-(1-етилпропіл)-3,4-диметил-
2,6-динітроанілін (пендиметалін) і хлорпірифос.

У засобах захисту рослин відповідно до винаходу можуть бути декілька активних речовин - також і
різноманітної індикації - паралельно одна одній.

Активну речовину застосовують переважно при виготовленні засобу захисту рослин як такого, або ж
нарівні з цим його можна виділяти також з однієї з його солей чи ж застосовувати переважно як таку.

Застосовувані активні речовини для засобів захисту рослин мають як правило чистоту від 90 до 100,
переважно від 95 до 100% (за спектром NMR).

Вищезгадані активні речовини засобів захисту рослин перебувають у засобах захисту рослин відповідно
до винаходу у переважній більшості в аморфному стані. "У переважній більшості аморфний стан" означає при
цьому те, що більше половини, переважно більше 70% активної речовини в засобі відповідно до винаходу є
рентгеноаморфною, як показує рентгеноструктурний аналіз.

Ступінь кристалічності активної речовини для засобів захисту рослин відповідно до винаходу може
надійно визначатися відомими методами, наприклад, методом рентгенівського ширококутового розсіювання
(див. публікацію H.P. Klug, L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous
Materials", John Wiley, New York, 1959) або за допомогою Differential Scanning Calorimetry (DSC) (див. P.J.
Haines, "Thermal Methods of Analysis", Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, London, 1995).

До активних речовин для засобів захисту рослин можуть домішуватися інші звичайні препаративні
добавки, які підвищують розчинність активного початку не вище значення у 500мг/л або викликають
кристалізацію в переважній більшості аморфних активних речовин та сприяють кристалізації.

Звичайними добавками до препаративної форми є стабілізатори і пластифікатори (пом'якшувачі).

Стабілізатори мають загалом наступні завдання:

- вони повинні стабілізувати аморфний стан активної речовини в засобі захисту рослин відповідно до
винаходу.

- вони повинні перешкоджати тому, щоб дисперговані в рідкому середовищі частки активної речовини для
засобів захисту рослин зростали за рахунок інших кристалічних часток, що може мати наслідком небажану
седиментацію збільшених частинок.

- вони повинні регулювати величину одержуваних частинок.

Як стабілізатори можуть служити в однаковій мірі низькомолекулярні і полімерні сполуки та їхні суміші.

Більш прийнятними низькомолекулярними стабілізаторами є моно- і дигліцериди, ефіри моногліцеридів з
оцтовою кислотою, лимонною кислотою, молочною кислотою або діацетилвинною кислотою, алкілглюкозиди,
ефір сорбітану і жирної кислоти, ефір пропіленглікольжирної кислоти, стеарол-2-лактати, лецитин, похідні
жирної кислоти - сечовини та уретани, такі, як діолеїлсечовина і N-олеїлполіуретан. Зокрема придатні
аскорбілпальмітат і карбонати жирної кислоти, такі, як діолеїлкарбонат.

Більш прийнятними полімерними стабілізаторами є ефір полігліцерину і жирної кислоти та гомо- і
співполімери на основі наступних мономерів: етиленоксид, пропіленоксид, акрилова кислота, ангідрид
малеїнової кислоти, метилакрилат, етилакрилат, трет.-бутилакрилат, метакрилова кислота, стирол, ізобутен,
молочна кислота, N-вініл-2-піролідон, вінілацетат, вінілакрилат, α -аспарагінова кислота і β -аспарагінова
кислота.

Зокрема більш прийнятними є наступні полімерні стабілізатори:

- гомополімери з вінілпіролідону, акрилової кислоти або молочної кислоти та

- співполімери стиролу і акрилової кислоти; акрилова кислота і метакрилова кислота; вінілакрилат і
вінілацетат; α - і β -аспарагінова кислота; вінілпіролідон-2-он і вінілацетат; метилакрилат; етилакрилат і трет.-
бутилакрилат; етиленоксид і пропіленоксид; ізобутен і ангідрид малеїнової кислоти.

Особливо прийнятними є такі полімерні стабілізатори, як співполімери стирол-акрилової кислоти з 40 до 80 мол.% стиролу та 60 до 20 мол.% акрилової кислоти, насамперед з 50 до 70 мол.% стиролу та 50 до 30 мол.% акрилової кислоти.

Частка стабілізаторів у засобах захисту рослин відповідно до винаходу складає, як правило, від біля 0 до 30 і насамперед від 0 до 10 ваг. %, по відношенню до частки твердої речовини засобу згідно з винаходом.

Пластифікатори містяться майже виключно в оболонці засобу відповідно до винаходу.

Пластифікатори мають зокрема функцію поліпшення механічних властивостей засобів відповідно до винаходу. Придатними пластифікаторами є, наприклад, цукор або цукрові спирти, такі, як сахароза, глюкозалактоза, інвертний цукор, сорбіт, маніт або гліцерин.

Частка пластифікаторів у засобі відповідно до винаходу складає від 0 до 70 ваг.% по відношенню до частки твердої речовини засобу захисту рослин згідно з винаходом.

Частка вищезгаданих інших препаративних добавок у засобах захисту рослин відповідно до винаходу складає у сумі як правило 20 до 80 ваг.% і звичайно залежить від відповідної активної речовини.

При застосуванні засобу у галузі захисту рослин для виготовлення розчинів для обприскування оболонковий шар має насамперед завдання стабілізації покритих оболонкою часток у розчині для обприскування проти їх зв'язування і разом з цим завдання приглушення седиментації.

Цей ефект заснований вірогідно на тому,

- що оболонковий шар призводить до однакового електричного заряду або - при застосуванні сольової активної речовини - до посилення заряду чи перезарядження часток. Однаково заряджені частки тоді відштовхуються (електростатична стабілізація);

- що покриті частки утримуються на відстані одна від одної (стерична стабілізація) і/або

- що оболонковий шар уповільнює, відповідно приглушує наростання часток внаслідок визрівання Освальда (див. T.F. Tadros, "Surfactants in Agrochemicals", Surfactant Science Series, Volume 54, Marcel Dekker, New York, 1995).

Як матеріали для оболонкового шару придатні поверхнево-активні або активні на межі фаз полімерні колоїди чи подібні, у разі потреби олігомерні, амфифільні сполуки або суміші цих колоїдів та амфифільних сполук.

Переважають застосовують як такі полімерні колоїди для оболонки біополімери і модифіковані біополімери, такі, як свиняча, бичача або риbachа желатина, наприклад, желатина B 100 Bloom (фірми Stoess, у м. Ебербах, Німеччина) та Gelita Sol[®] P (фірми Stoess, там само), пектин, хітозан, крохмаль, декстрин, гуміарабік, казеїн, казеїнат, метилцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза, оксипропілцелюлоза, альгінати і похідні лігніну, такі, як лігнінсульфонат.

Крім того, придатними є синтетичні аніоноактивні, катіоноактивні і нейтральні полімери, такі, як полівініловий спирт, полівінілпіролідон, поліакрилова кислота, полікарбоксилати, поліетиленгліколи, співполімери ангідриду ізобутен-малеїнової кислоти, полімери вінілпіролідон-вінілацетату, конденсати нафталісульфокислоти (наприклад, CAS-№ 9017-33-8, 9069-80-1, 9084-06-4, 9008-63-3, 108171-28-4, 86352-09-2) і конденсати фенолсульфокислоти (наприклад, CAS-№ 52277-29-9, 102980-04-1), а також поліетиленамін, полівініламін, полівінілформамід і частково гідролізований полівінілформамід.

Більш прийнятними, придатними для оболонки амфифільними сполуками є наступні поверхнево-активні речовини або переважно їхні суміші, у яких алкільні ланцюги можуть бути лінійними або розгалуженими і які мають алкільні ланцюги, що містять загалом від 8 і до 20 атомів вуглецю.

1. Аніоноактивні поверхнево-активні речовини:

- мила (лужні/лужно-земельні/аміачні солі жирної кислоти), наприклад, стеарати калію,
- алкілсульфати,
- ефіри алкілсульфатів,
- алкіл/ізоалкілсульфонати,
- алкілбензолсульфонат, наприклад, Na-додецилбензолсульфонат,
- алкілнафталінсульфонати,
- алкілметилсульфонати,
- алкілглутамати,
- сульфонати ефіру алкілбурштинової кислоти,
- алкілефір моно/дифосфорної кислоти,
- саркозинати, наприклад, Na-лауроїлсаркозинат,
- таурати.

2. Катіоноактивні поверхнево-активні речовини:

- алкілтриметиламоній-галогеніди/алкілсульфати,
- алкілпіридиній-галогеніди,
- діалкілдиметиламоній-галогеніди/алкілсульфати.

3. Неіонні поверхнево-активні речовини:

- алкоксилізовані тваринні/рослинні жири та олії, наприклад, етоксилати кукурудзяної олії, етоксилати рицинової олії, етоксилати сала,
- складний ефір гліцерину, наприклад, гліцеринмоностеарат,
- алкоксилати жирних спиртів і алкоксилати оксоспиртів,
- алкоксилати жирної кислоти, наприклад, алкоксилати олеїнової кислоти,
- алкілфенолалкоксилати, наприклад, ізонілфенолалкоксилати,
- аліфатичні аміноалкоксилати,
- амідалкоксилати жирної кислоти,
- цукрові поверхнево-активні речовини, наприклад, ефір сорбіту і жирної кислоти (сорбітанмоноолеат, сорбітантрисеарат), ефір поліоксіетиленсорбіту і жирної кислоти, алкілполіглікозиди, N-алкілглюконаміди,
- алкілметилсульфоксиди,

- алкілметилфосфіноксиди, наприклад, тетрадецилдиметилфосфіноксид.

4. Амфійонні поверхнево-активні речовини:

- сульфобетаїни,

- карбоксибетаїни,

- алкілдиметиламіноксиди, наприклад, тетрадецилдиметиламіноксид.

5. Полімерні поверхнево-активні речовини:

- ди-, три- і мульти-блокполімери типу (AB)x-, ABA і BAB, наприклад, поліетиленоксид-блок-поліпропіленоксид, полістирол-блок-поліетиленоксид,

- АВ-гребінчасті полімери, наприклад, полімет/акрилат-комб-поліетиленоксид.

6. Інші:

- перфторовані поверхнево-активні речовини,

- кремнійорганічні поверхнево-активні речовини,

- фосфоліпіди, наприклад, лецитин,

- амінокислотні поверхнево-активні речовини, наприклад, N-лауроїлглутамат.

Засоби захисту рослин відповідно до винаходу мають наступний типовий склад:

0,5 - 75 ваг.% активного початку,

0 - 30 ваг.% стабілізатора,

0 - 70 ваг.% пластифікатора,

10 - 70 ваг.% матеріалу оболонки.

Більш прийнятними є засоби захисту рослин з наступним складом:

5 - 50 ваг.% активної речовини для засобів захисту рослин,

0 - 20 ваг.% стабілізатора,

20 - 70 ваг.% пластифікатора,

10 - 60 ваг.% оболонки.

Особливо прийнятними є засоби відповідно до винаходу з наступним складом:

10 - 40 ваг.% активної речовини для засобів захисту рослин,

0 - 10 ваг.% стабілізатора,

20 - 50 ваг.% пластифікатора,

10 - 50 ваг.% оболонки.

Виготовлення засобів відповідно до винаходу відбувається таким чином, що проводять змішування рідкої препаративної форми активної речовини захисту рослин з рідкою препаративною формою матеріалу для оболонки і отримані в такий спосіб покриті активні речовини висушують відомим самим по собі методом.

Активну речовину для засобу захисту рослин або його сіль переводять у рідку препаративну форму за допомогою розчинника. Під "розчинником" розуміють воду, органічні розчинники, які змішують з водою, суміші з води та органічного розчинника і суміші органічних розчинників. Отриманий таким шляхом рідкий продукт як правило є молекулярно-дисперсним розчином активної речовини для засобів захисту рослин.

Придатними органічними, змішуваними з водою розчинниками є такі, які термічно стабільні і стабільні за леткістю та містять лише вуглець, водень і кисень. Вони можуть змішуватися щонайменше на 10% з водою і мають точку кипіння нижче 200°C і/або мають менше 10 атомів вуглецю. Більш прийнятними є при цьому спирти, прості ефіри, складні ефіри, кетони та ацетати. Зокрема застосовують етанол, n-пропанол, ізопропанол, складний 1,2-бутадіол-1-метиловий ефір, складний 1,2-пропандіол-1-n-пропілефір або ацетон.

При одній більш прийнятній формі проведення способу молекулярно-дисперсний розчин активного початку засобів захисту рослин виготовляють таким чином, що активну речовину спочатку розчиняють у розігрітому перед цим за бажанням, змішуваному з водою органічному розчиннику, у разі потреби під тиском.

Молекулярно-дисперсний розчин активної речовини для засобів захисту рослин переводять шляхом турбулентного перемішування з рідкою препаративною формою матеріалу оболонки (яка нижче називається "диспергувальний розчин") у покриті колоїдально стабільною дисперсією (мікронізат) частки в переважній більшості аморфної-активної речовини.

Частка матеріалу оболонки у диспергувальному розчині складає звичайно від 1 до 5 ваг. %. Стосовно ваги активної речовини застосовують як правило 0,1- до 10-кратної кількості матеріалу оболонки.

Більш прийнятний варіант проведення способу відповідно до винаходу полягає у тому, що матеріал оболонки у диспергувальному розчині присутній постійно в надлишку.

Щоб при змішуванні одержати за можливості малі частки, у змішувальній камері доцільно створити потужну турбулентність, для цього розчин активної речовини і диспергувальний розчин змішують механічними допоміжними засобами чи струшують або зокрема ці обидва компоненти впорскують дужим струменем у змішувальну камеру.

Пристрій для проведення способу відповідно до винаходу подано на фіг.1.

У ємність 1 завантажують суспензію активної речовини та обраного розчинника з концентрацією від 0,1 до 50 ваг. %, по відношенню до суміші, у випадку потреби при доданні 0,1 до 30 ваг.% стабілізаторів. Ємність 2 містить розчинник без додання активної речовини. Насосами 3, відповідно 4 суспензії активної речовини і розчинник подають у змішувальну камеру 6, причому співвідношення у суміші можна задавати вибором відповідної потужності насосів і може обиратися таким чином, що в залежності від розчинника і часу перебування концентрація активної речовини у змішувальній камері складає від 0,02 до 40 ваг.% по відношенню до розчину. Об'єм змішувальної камери 6 розрахований так, що при обраній потужності подачі насосів 3 і 4 час перебування у змішувальній камері 6 складає менше 10 сек.

Перед надходженням у змішувальну камеру розчин встановлюють на бажану температуру шляхом пропускання через теплообмінник 5. Турбулентним перемішуванням у змішувальній камері 6 в діапазоні температур від 20 до 240°C відбувається розчинення активної речовини і отриманий розчин надходить у камеру 7, у якій шляхом домішування диспергувального розчину за допомогою насоса 9 відбувається випадання активної речовини у колоїдно-дисперсній формі. Дисперсія тонких часток активної речовини

вивантажується через запобіжний клапан 10 і подається до запасної ємності 11.

При налаштуванні запобіжного клапана 10 на тиск вище 1 бара можна у спосіб застосовувати розчинники при температурі вище їхньої точки кипіння (при нормальному тиску).

У випадку застосування активних речовин, що розчиняються у розчиннику, вже в ємності 1 можна одержувати молекулярно-дисперсний розчин. Цей розчин може нагнітатися безпосередньо в камеру 7.

Способом відповідно до винаходу одержують як правило колоїдно-дисперсний рідкий продукт, який у нормальному випадку складається від 40 до 99,5 і передусім від 60 до 95 ваг. % з води і/або з одного чи кількох змішуваних з водою органічних розчинників.

Середній розмір часток у цьому колоїдно-дисперсному продукті перебуває, як правило, між 0,05 і 1,5 і в більшості випадків між 0,1 і 1 мкм (виміряних за допомогою динамічного розсіювання світла за В. Chu "Laser Light Scattering", Academic Press, New York, 1974). З колоїдно-дисперсного проміжного продукту розчинник може випучатися в залежності від його температури кипіння відомим методом, наприклад, дистиляцією, при необхідності при пониженому тиску, або екстракцією. Крім того, можливі мембранна фільтрація або сублімаційне сушіння (ліофілізація). Перевагу проте надають при цьому, у разі потреби після концентрації (випарний апарат зі спадаючою плівкою), розпорошувальному гранулюванню, зокрема розпорошувальному сушінню і способу подвійної емульсії.

Отриманий у такий спосіб сухий порошок має в нормальному випадку, залишковий вміст розчинника від 1 до 1000, щонайменше від 5 до 100 г/т. Залишковий вміст води складає в нормальному випадку від 0,01 до 10, щонайменше від 0,1 до 6 ваг.% по відношенню до загальної маси сухого порошку.

У сухому порошку в залежності від насамперед матеріалу оболонки та умов сушіння є агрегати наночасток.

Щоб підтримувати розпад таких агрегатів при диспергуванні сухого порошку перед його застосуванням, до колоїдно-дисперсного продукту після ступеня змішування переважно перед сушінням можна додавати ще допоміжний засіб розпорошення, такий, як лактоза або полівінілпіролідон-2-он.

При одному з більш прийнятних варіантів проведення способу відповідно до винаходу, який самий по собі є більш прийнятним, одержання розчину активної речовини відбувається за присутності одного з вищезгаданих стабілізаторів. При цьому особливу перевагу надають таким сполукам, як аскорбілпалмітат або співполімери акрилової кислоти і стиролу.

Отриманий у такий спосіб сухий порошок дає при диспергуванні у воді в нормальному випадку знов тонкодисперсний розпорошувальний розчин із розподілом активної речовини у вигляді нанорозмірних часток. Інші подробиці способу виготовлення сухого порошку відомі спеціалісту і не потребують подальших пояснень (пор. європейські заявки EP-A 65 193 та EP-A 641 596).

Середній діаметр повторно диспергованих нанорозмірних часток (гідрозол) складає переважно 0,05 до 2, насамперед 0,05 до 1 і зокрема від 0,1 до 0,8 мкм.

Сухий порошок може надходити до споживачів у звичайних ємностях, насамперед у пляшках, каністрах або виготовлених з хімічно тривких пластмас мішків. Особливо переважним є використання водорозчинних ємностей і насамперед водорозчинних пластикових мішків, зокрема на основі полівінілспиртів.

Засоби захисту рослин відповідно до винаходу перед їх застосуванням переробляються, як правило, споживачем у готовий розчин для обприскування.

Розчини для обприскування містять у нормальному випадку 0,0001 до 20, переважно 0,001 до 10 і зокрема 0,01 до 1 ваг.% активної речовини для засобів захисту рослин.

Застосування розчинів для обприскування може проводитися відомим чином, насамперед розбризкуванням за допомогою рухомої обприскувальної машини з дуже тонко розподіляючими соплами. Необхідні для цього прилади і робоча техніка спеціалісту відомі.

Нижче пояснюється застосування засобів, що містять гербіцидно активну речовину. Ці пояснення дійсні і для активних речовин з іншою метою застосування.

Препаративні форми засобів захисту рослин відповідно до винаходу придатні як гербіциди і регулятори зростання.

Як гербіцидний засіб вони дуже добре застосовуються для боротьби з небажаним зростанням рослин на некультивованих поверхнях, особливо при великих кількостях застосування. У таких культурах, як пшениця, рис, кукурудза, соя і бавовна вони діють проти бур'янів і бур'янистих злакових рослин без будь-якого помітного пошкодження культурних рослин. Цей ефект має місце насамперед при низьких витратах продукту.

В залежності від методу застосування засоби відповідно до винаходу можуть застосовуватися ще на цілому ряді культур для боротьби з небажаними (бур'янистими) рослинами. Варто згадати, наприклад, такі культури, як:

Allium cepa, *Ananas comosus*, *Arachis hypogaea*, *Asparagus officinalis*, *Beta vulgaris* spp. *altissima*, *Beta vulgaris* spp. *rapa*, *Brassica napus* var. *napus*, *Brassica napus* var. *napobrassica*, *Brassica rapa* var. *silvestris*, *Camellia sinensis*, *Carthamus tinctorius*, *Carya illinoensis*, *Citrus limon*, *Citrus sinensis*, *Coffea arabica* (*Coffea canephora*, *Coffea liberica*), *Cucumis sativus*, *Cynodon dactylon*, *Daucus carota*, *Elaeis guineensis*, *Fragaria vesca*, *Glycine max*, *Gossypium hirsutum* (*Gossypium arboreum*, *Gossypium herbaceum*, *Gossypium vitifolium*), *Helianthus annuus*, *Hevea brasiliensis*, *Hordeum vulgare*, *Humulus lupulus*, *Ipomoea batatas*, *Juglans regia*, *Lens culinaris*, *Linum usitatissimum*, *Lycopersicon lycopersicum*, *Malus* spp., *Manihot esculenta*, *Medicago sativa*, *Musa* spp., *Nicotiana tabacum* (*N. rustica*), *Olea europaea*, *Oryza sativa*, *Phaseolus lunatus*, *Phaseolus vulgaris*, *Picea abies*, *Pinus* spp., *Pisum sativum*, *Prunus avium*, *Prunus persica*, *Pyrus communis*, *Ribes sylestre*, *Ricinus communis*, *Saccharum officinarum*, *Secale cereale*, *Solanum tuberosum*, *Sorghum bicolor* (s. *vulgare*), *Theobroma cacao*, *Trifolium pratense*, *Triticum aestivum*, *Triticum durum*, *Vicia faba*, *Vitis vinifera*, *Zea mays*.

Крім того, гербіцидні засоби можуть застосовуватися також і на культурах, які внаслідок їх розведення, включаючи техніку генів, витривалі до дії гербіцидів.

Небажаними рослинами є, наприклад, півняче просо (*Echinochloa crus-galli*), *Bracharia plantaginea*, *Ischaemum rugosum*, *Leptochloa dubia*, щириця відкинута (*Amaranthus retroflexus*), лобода біла (*Chenopodium*

album), лепчиця (*Galium aparine*), паслін чорний (*Solanum nigrum*), лисохвіст польовий (*Alopecurus myosuroides*), метелиця звичайна (*Avena fatua*), стоколос безостий (*Bromus inermis*), тонконіг луговий однолітній (*Poa annua*), мишій зелений (*Setaria faberii*), пшениця (*Triticum aestivum*), кукурудза (*Zea mays*).

Застосування гербіцидного засобу, відповідно активних речовин, може здійснюватися передсходовим або післясходовим способом. Якщо активні речовини менше сумісні з певними культурними рослинами, то може застосовуватися техніка нанесення, при якій гербіцидні засоби набризкуються за допомогою обприскувальних приладів таким чином, що листя чутливих культурних рослин за можливості залишаються необприскуваними, у той час як активні речовини потрапляють на листя зростаючих під ними небажаних (бур'янистих) рослин або на некритий ґрунт (post-directed, lay-by).

Гербіцидні засоби можуть застосовуватися, наприклад, у формі суспензій, що безпосередньо наносяться, а також високопроцентних водних, олійних або інших суспензій, паст, порошковидних препаратів, хімпрепаратів для внесення у ґрунт або гранулята шляхом розпорошення, обприскування, розкидання чи поливу. Форми застосування залежать від мети застосування, вони в кожному випадку повинні забезпечувати за можливості тонкий розподіл активної речовини.

Для розширення спектра дії та одержання синергічного ефекту гербіцидні засоби відповідно до винаходу можуть змішуватися з численними представниками інших гербіцидних груп активної речовини і наноситися разом. Як партнерів для змішування можна назвати, наприклад, 1,2,4-тіадіазоли, 1,3,4-тіадіазоли, аміди, амінофосфору кислоту та її похідні, амініотриазоли, аніліди, (гет)-арилалкоксилкенкарбонову кислоту та її похідні, бензойну кислоту та її похідні, бензотіадіациони, 2-аріл-1,3-циклогександіони, гетарил-арил-кетони, бензотіаоксазолідинони, похідні мета- CF_3 -фенілу, карбамати, хінолінову кислоту та її похідні, хлорацетаніліди, похідні циклогексан-1,3-діону, діацини, дихлопропіонову кислоту та її похідні, дигідробензофурані, дигідрофуран-3-они, динітроаніліни, динітрофеноли, дифенілефір, дипіридили, галогенкарбонову кислоту та її похідні, сечовину, 3-фенілурацили, імідазоли, імідазолінони, N-феніл-3,4,5,6-тетрагідрофтал-іміди, оксадіазоли, оксирани, феноли, складні ефірарилокси- або гетероарилоксифенокси-пропіонової кислоти, фенілоцтову кислоту та її похідні, фенілпропіонову кислоту та її похідні, піразоли, фенілпіразоли, піридацини, піридинкарбонову кислоту та її похідні, простий піримідилефір, сульфонаміди, сульфонілсечовину, триазини, триазінони, триазолінони, триазолкарбоксаміди, урацили.

Крім того, корисним є спільне нанесення одних засобів відповідно до винаходу або у комбінації з іншими гербіцидними засобами, а також з іншими засобами захисту рослин, наприклад, із засобами для боротьби зі шкідниками або фітопатогенними грибами, відповідно бактеріями або з регулюючими зростання засобами. Становлять також інтерес суміші з розчинами мінеральних солей, використовуваних для усунення нестачі живильних елементів та мікроелементів. Можна також додавати не фітотоксичні олії і олійні концентрати.

Засоби відповідно до винаходу можуть впливати на різні стадії розвитку рослини і тому вони можуть застосовуватися для регулювання зростання рослин. Різноманіття регуляторів зростання рослин залежить насамперед

- а) від виду та сорту рослини,
- б) від часу застосування стосовно стадії розвитку рослини та від пори року,
- в) від місця і способу застосування (наприклад, протравлювання насіння, обробки ґрунту, нанесення на листя або ін'єкції у стовбур дерева),
- г) від кліматичних чинників (наприклад, від температури, кількості опадів, крім того, тривалості дня та інтенсивності світла),
- д) від властивостей ґрунту (включаючи добриво),
- е) від препаративної форми, відповідно від форми застосування активного початку та
- є) від застосовуваних концентрацій активної субстанції.

З ряду різних можливостей застосування регуляторів зростання рослин відповідно до винаходу в рослинництві, у сільському господарстві та у садівництві нижче слід згадати наступні:

А. Засобами відповідно до винаходу можна значно гальмувати вегетативне зростання рослин, що зокрема виражається у зниженні висоти рослин. Оброблені рослини мають відповідно до цього присадкуватий ріст, крім того, спостерігається більш темне листя.

Перевагою на практиці є понижена інтенсивність зростання злакових (трав) обіч доріг, живого плоту, каналових схилів та газонів, як, наприклад, у парках, на спортивних майданчиках і плантаціях плодкових дерев, декоративних газонах та на льотних полях, так що можна знизити їх пов'язане з великими витратами підрізання.

Економічний інтерес становить собою підвищення стійкості схильних до вилягання культур, таких, як зернові, кукурудза, соняшник і соя. Викликане регулятором зростання укорочування і посилення стебел або знижує або усуває небезпеку вилягання (злам) рослин в несприятливих погодних умовах перед збиранням врожаю.

Застосування регуляторів зростання важливе також і для затримки зростання у висоту та зміни за часом процесу дозрівання бавовни. Цим забезпечується повністю механізований збір врожаю таких важливих культур.

Для плодкових та інших дерев регулятори зростання дозволяють знижувати витрати на їх підрізання. Крім того, регуляторами зростання можна припинити альтернування родючості плодкових дерев.

Застосуванням регуляторів зростання можна збільшити або затримувати бічне гілкування рослин. В цьому є зацікавленість тоді, коли потрібно затримувати розвиток бічних паростків на користь зростання листя, наприклад, тютюнових культур.

Регуляторами зростання можна значно підвищити морозостійкість, наприклад, озимого рапсу. При цьому, з одного боку, затримується зростання у висоту і розвиток надто рясної (і внаслідок цього особливо морозонестійкої) листяної, відповідно рослинної маси. З іншого боку, молоді рапсові культури після їх висадки і перед настанням зимових холодів, незважаючи на сприятливі умови зростання, гальмуються в їхній вегетативній стадії розвитку. Завдяки цьому усувається небезпека впливу холоду на такі рослини, які схильні

до передчасного зниження гальмування квітування та до переходу у генеративну фазу. Також і в інших культурах, наприклад, озимих зернових, перевагою може бути те, що насадження внаслідок обробки сполуками відповідно до винаходу восени хоча й мають добре кушіння, однак не досить багате для зими. Завдяки цьому підвищена чутливість до морозу - внаслідок відносно малої листяної, відповідно рослинної маси - може запобігти ураженню різноманітними хворобами (наприклад, грибовими).

Б. Регулятори зростання дозволяють одержати підвищення врожайності як частин рослин, так і інгредієнтів рослин. Так, наприклад, можна індукувати зростання великої кількості бутонів, квітів, листя, плодів, насіння, коренеплодів і бульб, збільшити вміст цукру у цукровому буряку, цукровій тростині, а також у цитрусових плодах, підвищити вміст протеїнів у зернових чи сої або стимулювати підвищення виходу латексу на каучуконосних фікусах.

При цьому засоби відповідно до винаходу підвищують врожайність за рахунок втручання у рослинний обмін речовин, відповідно за рахунок сприяння. Відповідно за рахунок гальмування вегетативного і/або генеративного зростання.

В. Регулятори зростання дозволяють досягти як укорочування, відповідно подовження стадій розвитку, так і прискорення, відповідно уповільнення дозрівання частин рослин до чи після збирання врожаю.

Економічний інтерес становить собою також і полегшення збирання врожаю, яке можливе внаслідок концентрованого за часом опадання або зниження липкості до дерева цитрусових плодів, маслин чи інших видів та сортів фруктів як кісточкових, так і шкаралупних. Такий самий механізм, тобто сприяння утворенню роздільної тканини між плодовою, відповідно листяною та паростковою частинами рослини, є суттєвим також і для контрольованого опадання листя корисних рослин, наприклад, бавовни.

Г. Регуляторами зростання можна знизити витрачання води рослинами. Це особливо важливо для сільськогосподарських угідь, які повинні штучно зрошуватися з великою витратою засобів, наприклад, у посушливих та напівпосушливих зонах. Застосування сполук відповідно до винаходу дозволяє знизити інтенсивність зрошення і разом з тим забезпечувати економічне ведення господарства. Під дією регуляторів зростання поліпшується використання наявної води, тому що

- знижується ширина відкривання гірл,
- утворюється більш товстий епідерміс та калтикула,
- поліпшується укорінення ґрунту і
- забезпечується сприятливий вплив на мікроклімат у рослинних насадженнях внаслідок компактного зростання.

Особливо добре придатні засоби відповідно до винаходу для укорочення стебел культурних рослин, таких, як ячмінь, рапс і пшениця.

Приготовлені відповідно до винаходу регулятори зростання можуть подаватися культурним рослинам як починаючи з насіння (як засоби протравлювання насіння), так і через ґрунт, тобто шляхом обприскування листя. Приготування регуляторів зростання є аналогічним приготуванню гербіцидів (див. вище).

Застосовувана кількість регулюючої зростання рослин активної речовини не є критичною внаслідок високої стійкості рослин. Оптимальна кількість варіюється в залежності від мети застосування, пори року та стадій зростання.

Приклади одержання

Методи аналізу

DSC (Differential Scanning Calorimetry): прилад Mettler TA4000, ступінь нагрівання 10°C/хв

квазіпружне світлорозсіювання: прилад BI 90 фірми Brookhaven

дифракція за Фраунхофером (Fraunhofer): прилад Particle Sizer 2600 фірми Malvern

рентгенівське широко кутове розсіювання: прилад фірми Siemens D 5000

Приклад одержання 1

Одержання сухого порошку на прикладі хлорпірифосу (вміст активної речовини: біля 15 ваг.%)

а) Одержання мікронізату Mikronisat

24г хлорпірифосу (чистотою у 96,5 ваг. %) вводили в розчин 4,8г аскорбілпалмітату в 146г ацетону при 25°C, причому одержували прозорий розчин. Цей розчин змішували при 163°C з 113г ацетону у змішувальній камері 6.

Випадання хлорпірифосу у колоїдно-дисперсній формі відбувалося таким чином, що молекулярно-дисперсний розчин після часу витримки у 3,2 секунди подавали у змішувальну камеру 7. Там при 34°C робили змішування з 3200г встановленого за допомогою 1н NaOH на значення рН 9,2 водного розчину з 13,6г желатини В 100 Bloom, 58,4г Gelita Sol[®] Р і 48г лактози у повністю знесоленій воді. Увесь процес проводили під обмеженням за допомогою клапана 10 на 30 бар тиском, щоб запобігти випару розчинника. У приймальній ємності 11 одержували колоїд-дисперсну дисперсію хлорпірифосу біло-каламутного тону.

Квазіпружним світлорозсіюванням визначали середню величину частинок у 247нм при широті розподілу у $\pm 37\%$. Шляхом дифракції за Фраунхофером (Fraunhofer) визначали середнє значення об'ємного розподілу в $D(4,3) = 0,62\mu\text{m}$ при частці тонкого розподілу у $99,8\% < 1,22\mu\text{m}$.

б) Сушіння дисперсії з пункту (а) у сухий порошок з частинками з нанометровим розміром.

Розпорозувальне сушіння продукту з прикладу 1 а) призвело до вільноплинного сухого порошку з нанорозмірними частинками. Вміст активної речовини у порошок визначали хроматографічно у 15,42 ваг.% хлорпірифосу (теоретич. значення: 15,56 ваг.%). Сухий порошок розчинявся у питній воді з утворенням біло-каламутної дисперсії (гідрозоль).

За допомогою квазіпружного світлорозсіювання середній розмір частинок відразу після повторного диспергування визначали у 333нм при широті розподілу у $\pm 38\%$. За допомогою дифракції Фраунхофера (Fraunhofer-Beugung) середнє значення об'ємного розподілу визначали у $D(4,3) = 0,87\mu\text{m}$ при частці тонких часток у $87,8\% < 1,22\mu\text{m}$. Протягом 4 - 6 годин не спостерігалось помітного збільшення розміру частинок (див. таблицю 1). Зменшувані за їхнім розміром протягом першої години після повторного диспергування частки відбивають розпад та повне повторне диспергування утворених при розпорозувальному сушінні відкладень

часток.

Таблиця 1

Розмір часток (за дифракцією Fraunhofer-Beugung) гідрозолі хлорпірифосу з 0,2%-ним вмістом активної речовини, виготовленої шляхом ручного змішування сухого порошку хлорпірифосу з пункту б) з питною водою при кімнатній температурі у той самий день, коли проводили розпорошувальне сушіння

Час відразу після повторного диспергування	D(4,3) [мкм]	Частка тонких часток < 1,22мкм
	0,87	87,8
1 год.	0,63	99,2
2 год.	0,63	98,7
3 год.	0,65	97,1
4 год.	0,64	97,5
6 год.	0,74	86,9
2 дні	6,27	9,1

в) Властивості при зберіганні

Отриманий відповідно до прикладу 1 б) сухий порошок зберігали 3,5 місяці при температурі та нормальній вологості приміщення. Після цього знову визначали розмір часток гідрозолі. Порівняно зі свіжою пробою порошку розмір часток збільшився незначно.

За допомогою квазіпружного світлорозсіювання середній розмір часток відразу після повторного диспергування визначали у 385нм при широті розподілу у $\pm 42\%$. За допомогою дифракції Фраунхофера (Fraunhofer-Beugung) середнє значення об'ємного розподілу визначали у $D(4,3) = 0,88\text{мкм}$ при частці тонких часток у $75,5\% < 1,22\text{мкм}$. Протягом 4 - 6 годин не спостерігали помітного збільшення розміру часток (див. таблицю 2).

Таблиця 2

Розмір часток (за дифракцією Fraunhofer) гідрозолі хлорпірифосу з 0,2 ваг. %-ним вмістом активної речовини, виготовленої ручним змішуванням сухого порошку хлорпірифосу з пункту б) у питній воді при температурі приміщення через 3,5 місяці після проведення розпорошувального сушіння

Час відразу після повторного диспергування	D(4,3) [мкм]	Частка тонких часток < 1,22мкм
	0,88	75,5
1 год.	0,74	86,8
2 год.	0,74	87,0
3 год.	0,74	87,1
4 год.	0,74	87,1
1 день	3,33	15,8

г) Метод визначення часток калориметрією Differential Scanning Calorimetry (порівн. фіг.2 до фіг.9)

Для низькомолекулярних компонентів хлорпірифосу, аскорбілпалмітату і лактози вимірювали пікові значення плавлення (фіг.2 до 4). Максимум піка плавлення активної речовини хлорпірифосу визначали у 45°C , що перебувало, як і очікувалося, дещо вище опублікованого значення у $42,0$ до $43,5$ (ефект кінцевого часу нагрівання). Для обох желатинів Gelita Sol[®] P і B 100 Bloom одержали широкі, менш структуровані смуги (фіг.5 і 6).

На фіг.7 і 8 дається порівняння кривої DSC сухого порошку відповідно до прикладу 1 б) після 3,5 місяці зберігання (фіг.7) і кривої DSC ідентичного препаративний формі складу, який проте одержували подрібненням (розмелюванням) кристалічних вихідних компонентів (фіг.8). У розмелюванні можна бачити 4 пікових значення, які слід віднести до піків плавлення кристалічних компонентів хлорпірифосу, аскорбілпалмітату і лактози (див. фіг.2 до 4). Ці піки "насаджені" на широкий фон сигналів желатинів. На відміну від цього при вимірі виготовленого за прикладом 1 сухого порошку (фіг.7) спостерігалися тільки широке піднесення і спад. Зокрема був відсутній пік плавлення кристалічної активної речовини хлорпірифосу, що вказує на те, що активна речовина у сухому порошку з нанорозмірними частками є в переважній більшості в аморфній формі.

д) Рентгенівське ширококутове розсіювання.

На фіг.10 подані криві розсіювання активної речовини (угорі) і сухого порошку відповідно до прикладу одержання 1 б) (посередині). Вихідний матеріал хлорпірифосу, як показує маюча ряд чітких інтерференцій

діаграма, є кристалічним. На відміну від цього крива розсіювання сухого порошку має тільки дифузні, широкі максимуми інтерференцій, що є типовим для аморфного матеріалу. Відповідно до цього виготовлений за прикладом 1 б) сухий порошок має рентгеноаморфний вигляд. Це є дійсним також і для інакше кристалічних допоміжних речовин лактози та аскорбілпалмітату.

Приклад одержання 2

Одержання сухого порошку на прикладі хлорпірифосу (вміст активної речовини: біля 25 ваг.%)

а) Одержання мікронізату

48г хлорпірифосу (чистота: 96,5%) домішували до розчину з 9,6г аскорбілпалмітату та 144г ацетону при 25°C, причому одержували прозорий розчин.

Цей розчин змішували при 156°C з 79г ацетону у змішувальній камері 6. Осадження хлорпірифосу в колоїдально-дисперсній формі відбувалося таким чином, що молекулярно-дисперсний розчин подавали після часу витримки у 3,4 секунди у змішувальну камеру 7. Там при 32°C робили змішування з 3320г встановленого за допомогою 1н NaOH на значення рН 9,2 водного розчину з 14,1г желатини В 100 Bloom, 60,5г Gelita Sol[®] Р і 50г лактози у повністю знесоленій воді. Увесь процес проводили при обмеженому за допомогою клапана 10 на 30 бар тиску, щоб запобігти випару розчинника. У приймальній ємності 11 одержували колоїд-дисперсну дисперсію хлорпірифосу біло-каламутного кольору.

Квазіпружним світлорозсіюванням визначали середній розмір частинок у 252нм при широті розподілу у $\pm 27\%$. Шляхом дифракції за Фраунхофером (Fraunhofer) визначали середнє значення об'ємного розподілу у $D(4,3) = 0,62\text{мкм}$ при частці тонкого розподілу у $99,8\% < 1,22\text{мкм}$.

б) Сушіння дисперсії з пункту (а) у сухий порошок з частинками з нанометровим розміром.

Розпорошувальне сушіння продукту з прикладу 2 а) призвело до одержання вільноплинного сухого порошку з нанорозмірними частинками. Вміст активної речовини у порошок визначали хроматографічно у 24,67 ваг.% хлорпірифосу (теоретич. значення: 25,46 ваг. %). Сухий порошок розчинявся у питній воді з утворенням біло-каламутної дисперсії (гідрозоль).

За допомогою квазіпружного світлорозсіювання середній розмір частинок відразу після повторного диспергування визначали у 349нм при широті розподілу у $\pm 55\%$. За допомогою дифракції Фраунхофера (Fraunhofer-Beugung) середнє значення об'ємного розподілу визначали у $D(4,3) = 0,66\text{мкм}$ при частці тонких часток у $96,4\% < 1,22\text{мкм}$. Протягом 4 - 6 годин не спостерігалось помітного збільшення розміру частинок (див. таблицю 3).

Таблиця 3

Розмір часток (за дифракцією Fraunhofer-Beugung) гідрозолі хлорпірифосу з 0,2%-ним вмістом активної речовини, виготовленої шляхом ручного змішування сухого порошку хлорпірифосу з пункту б) з питною водою при температурі приміщення у той самий день, коли проводили розпорошувальне сушіння

Час відразу після повторного диспергування	D(4,3) [мкм]	Частка тонких часток < 1,22мкм
	0,66	96,4
1 год.	0,65	96,6
2 год.	0,63	98,4
3 год.	0,65	96,5
4 год.	0,65	96,7
6 год.	0,73	87,4
2 дні	5,89	28,2

в) Властивості при зберіганні

Отриманий відповідно до прикладу 21 б) сухий порошок зберігали 3,5 місяці при температурі та нормальній вологості приміщення. Після цього знов визначали розмір часток гідрозолі. Порівняно зі свіжою пробою порошку розмір часток незначно збільшився.

За допомогою квазіпружного світлорозсіювання середній розмір часток відразу після повторного диспергування визначали у 345нм при широті розподілу у $\pm 43\%$. За допомогою дифракції Фраунхофера (Fraunhofer-Beugung) середнє значення об'ємного розподілу визначали у $D(4,3) = 0,89\text{мкм}$ при частці тонких часток у $72,9\% < 1,22\text{мкм}$. Протягом 4 - 6 годин не спостерігали помітного збільшення розміру часток (див. таблицю 4).

Таблиця 4

Розмір часток (за дифракцією Fraunhofer) гідрозолі хлорпірифосу з 0,2 ваг. %-ним вмістом активної речовини, виготовленої ручним змішуванням сухого порошку хлорпірифосу з пункту б) у питній воді при температурі приміщення через 3,5 місяці після проведення розпорошувального сушіння

Час відразу після повторного диспергування	D(4,3) [мкм]	Частка тонких часток < 1,22мкм
1 год.	0,89	72,9
2 год.	0,75	86,3
3 год.	0,74	87,0
4 год.	0,75	86,4
1 день	0,75	86,2
	4,80	13,2

г) Метод визначення часток калориметрією Differential Scanning Calorimetry

Фіг.9 показує криві аналізу DSC сухого порошку з прикладу одержання 2. Відсутність піка плавлення хлорпірифосу вказує на переважній більшості аморфну форму активної речовини в частках після зберігання.

д) Рентгенівське ширококутове світлорозсіювання

На фіг.10 подані криві розсіювання активної речовини (угорі) та порошку з прикладу одержання 2 б) (внизу). Крива розсіювання сухого порошку також і тут має дифузні широкі максимуми інтерференції, що є типовим для аморфних матеріалів.

Відповідно до цього в активній речовині отриманий за прикладом 2 б) сухий порошок є у рентгеноаморфній формі.

Приклади застосування

Гербіцидну дію засобів відповідно до винаходу можна показати за допомогою випробувань у теплиці.

Як парникові ємності служили пластмасові горщики з глинистим піском з приблизно 3,0% гумусу як субстрату. Насіння дослідних рослин висівали з поділом за сортом.

Для гербіцидних засобів застосовувана кількість активної речовини може варіюватися у широких межах в залежності від мети, пори року, виду рослин та стадії розвитку.

При передсходовій обробці суспендований у воді засіб наносили безпосередньо після висівання за допомогою тонко розподіляючих сопел. Ємності ледь зрошували, щоб сприяти проростанню та зростанню і після цього покривали прозорою пластмасовою плівкою до тих пір, поки рослини не підросли. Це покриття призводить до рівномірного проростання дослідних рослин, якщо це не обмежується активною речовиною.

Для післясходової обробки дослідні рослини вирощували до розміру від 15 до 30см в залежності від форми зростання і після цього обробляли суспендованим у воді засобом. Для цього дослідні рослини висівали і вирощували у тих же самих ємностях або ж спочатку давали прорости і за кілька днів до обробки висаджували у випробувальні ємності. Для обробки суспендовані у воді засоби розпорошували за допомогою тонкорозподіляючих сопел.

Рослини тримали в залежності від виду при температурі у 10 - 25°C, відповідно у 20 - 35°C. Період випробувань тривав від 2 до 4 тижнів. Протягом цього часу за рослинами доглядали і спостерігали їхню реакцію на різні види обробки.

Оцінку проводили за шкалою від 0 до 100. При цьому 100 означає відсутність схожості рослин, відповідно повну загибель щонайменше надземної частини, а 0 означає відсутність пошкоджень або нормальне зростання.

Застосовувані в теплицях рослини обрані з наступних видів:

Латинська назва	Українська назва
<i>Triticum aestivum</i> ^{a,b}	пшениця
<i>Zea mays</i> ^{a,b}	кукурудза
<i>Glycine max</i> ^a	соя
<i>Alopecurus myosuroides</i>	лисохвіст польовий
<i>Avena fatua</i>	метелиця звичайна
<i>Bromus inermis</i>	стоколос безостий
<i>Digitaria sanguinalis</i>	кров'яна пальчатка
<i>Echinochloa crus-galli</i>	півняче просо
<i>Poa annua</i>	тонконіг луговий однолітній
<i>Setaria faberi</i>	мишій зелений
<i>Brachiaria plantaginea</i>	
<i>Ischaemum rugosum</i>	
<i>Leptochloa dubia</i>	
<i>Amaranthus retroflexus</i>	щириця відкинута
<i>Chenopodium album</i>	лобода біла
<i>Galium aparine</i>	лепчиця
<i>Solanum nigrum</i>	паслін чорний

^a - цільові культури

^b - як "вип. пшениця" або "вип. кукурудза" також є небажаною рослиною.

Засобами відповідно до винаходу можна дуже добре боротися з небажаними широколистяними рослинами та бур'янистими злаковими у перед- і післясходові періоди обробки.

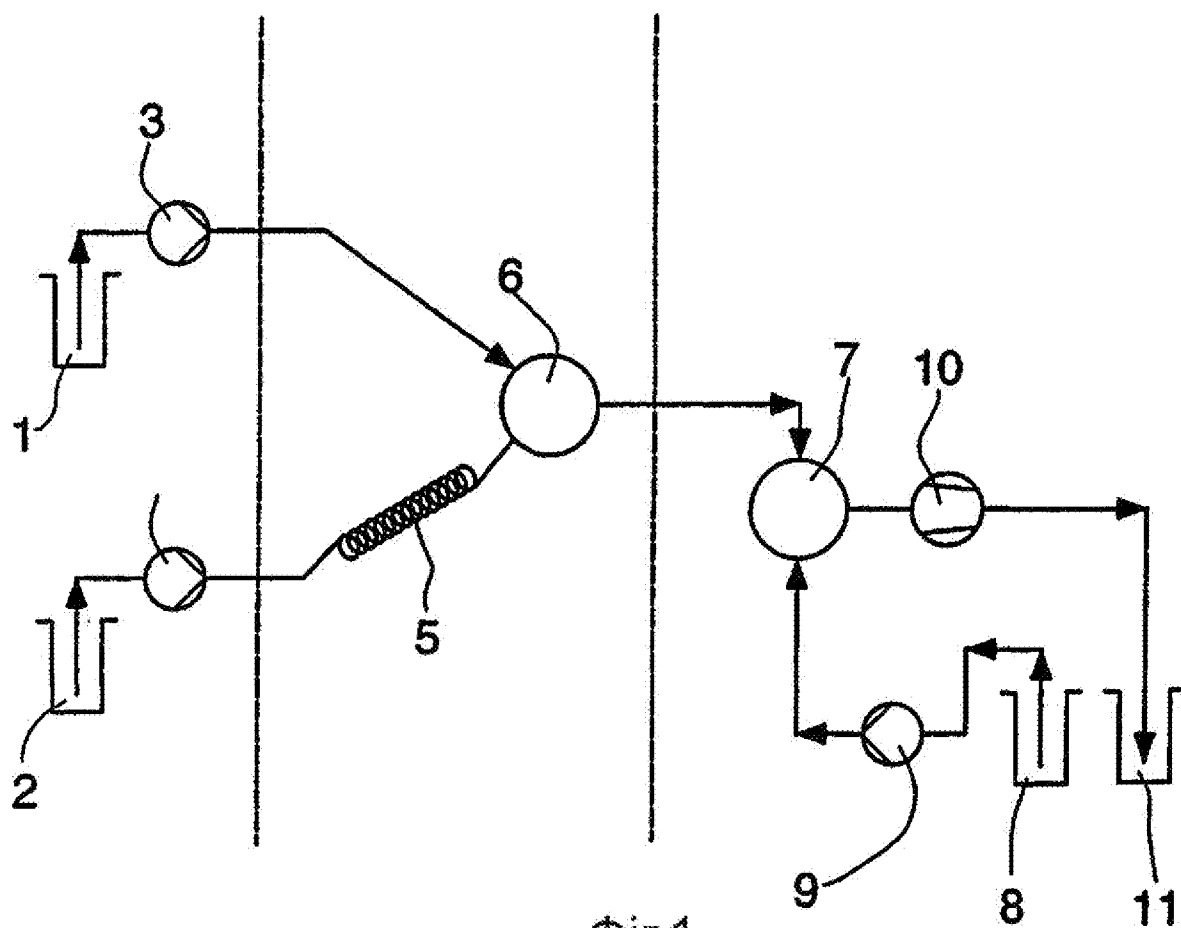


Fig.1

Chlorpyrifos

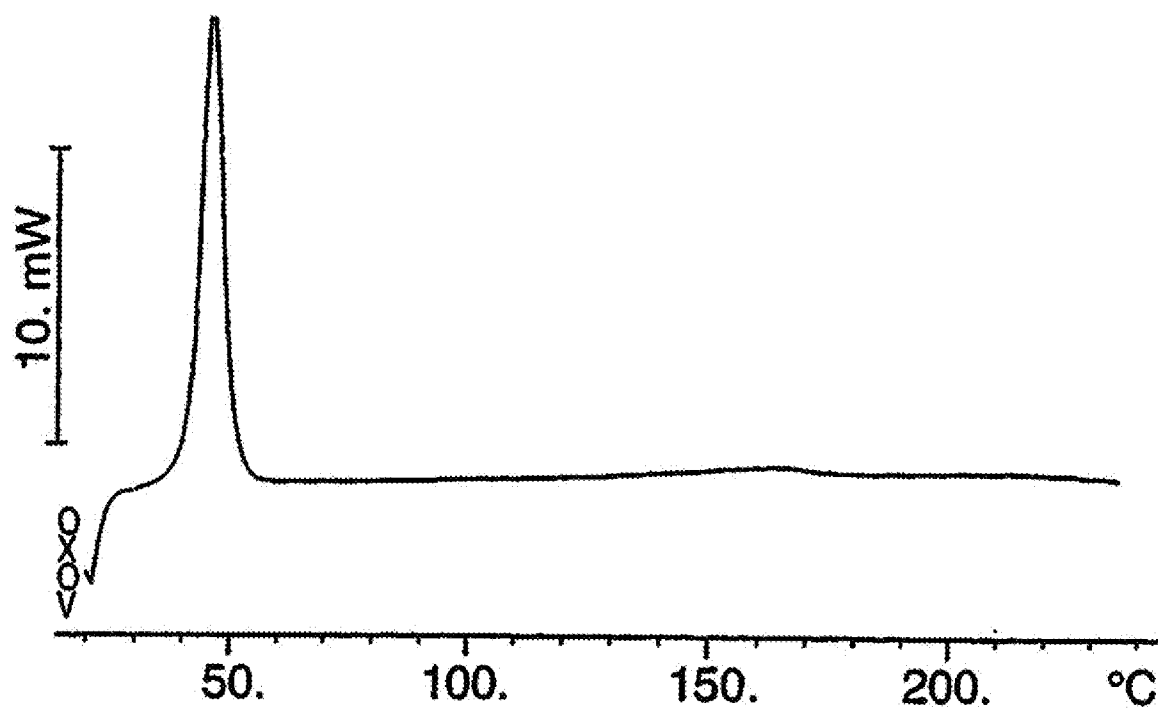


Fig.2

Ascorbylpalmitat

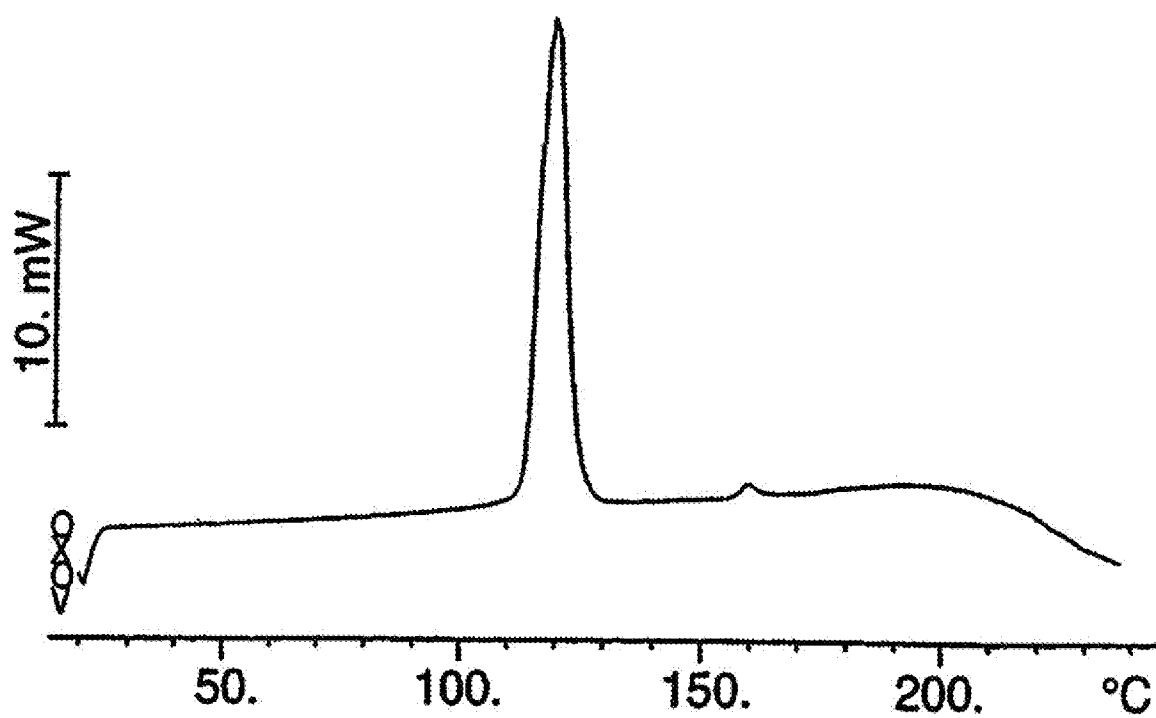


Fig.3

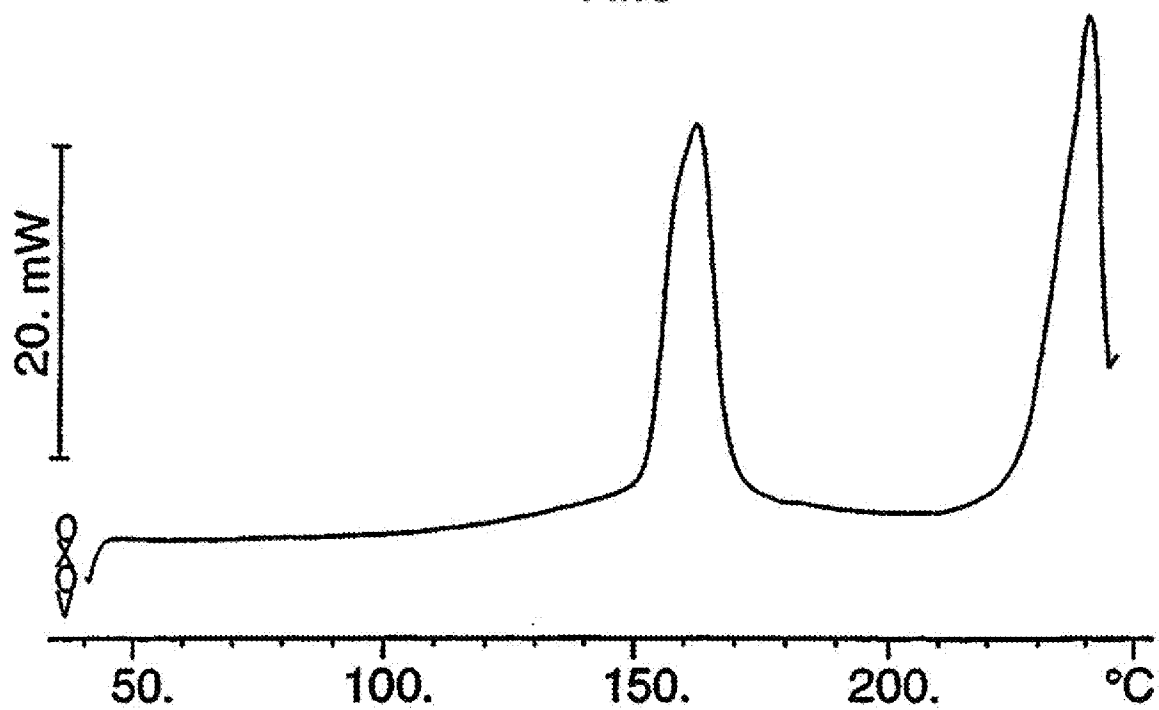


Fig.4

Gelita Sol P

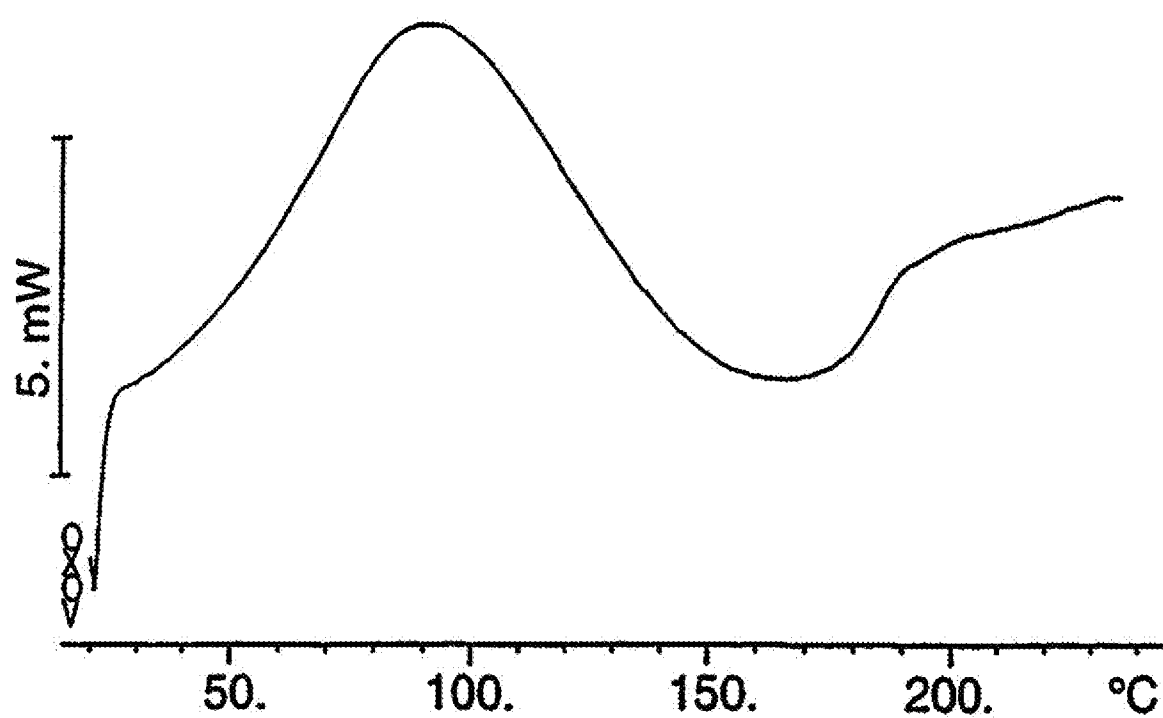


Fig.5

Gelatine B 100 Bloom

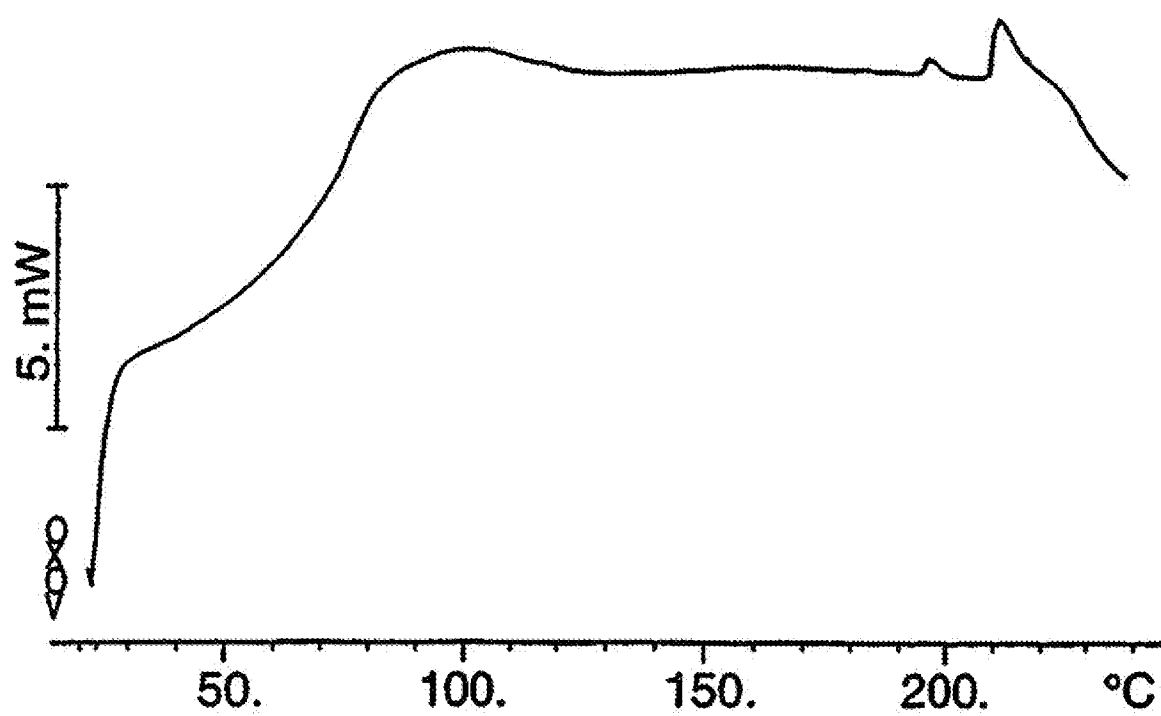


Fig.6

RuD 55-95-05

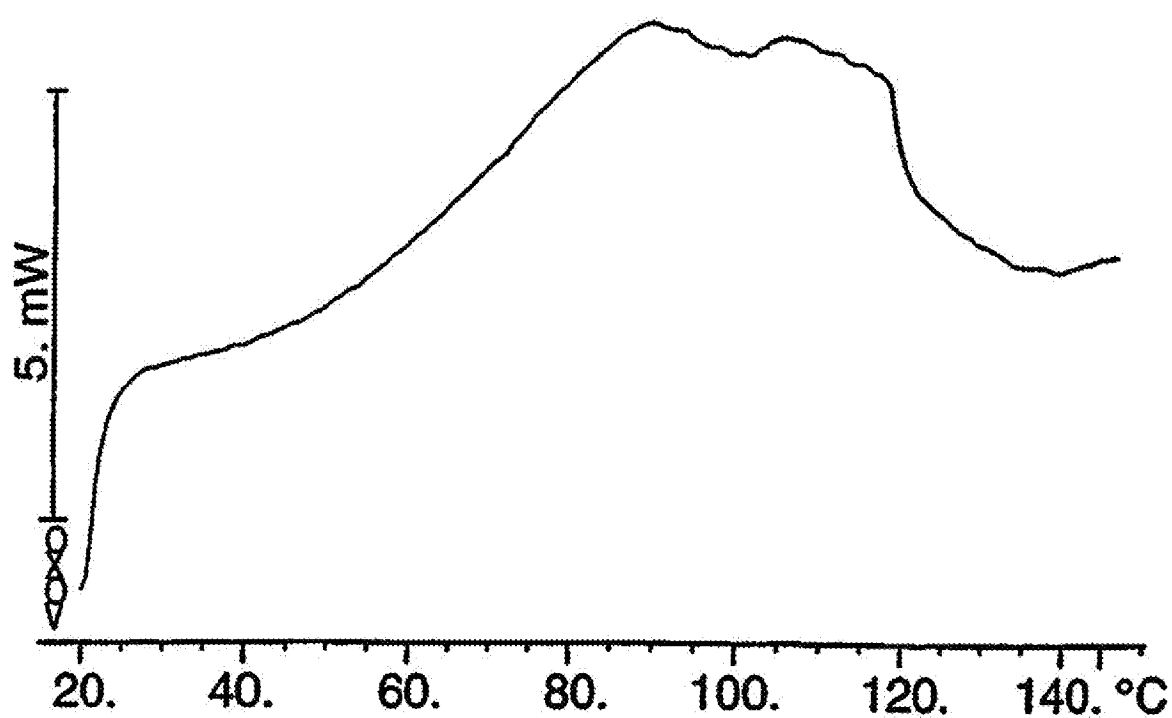


Fig.7

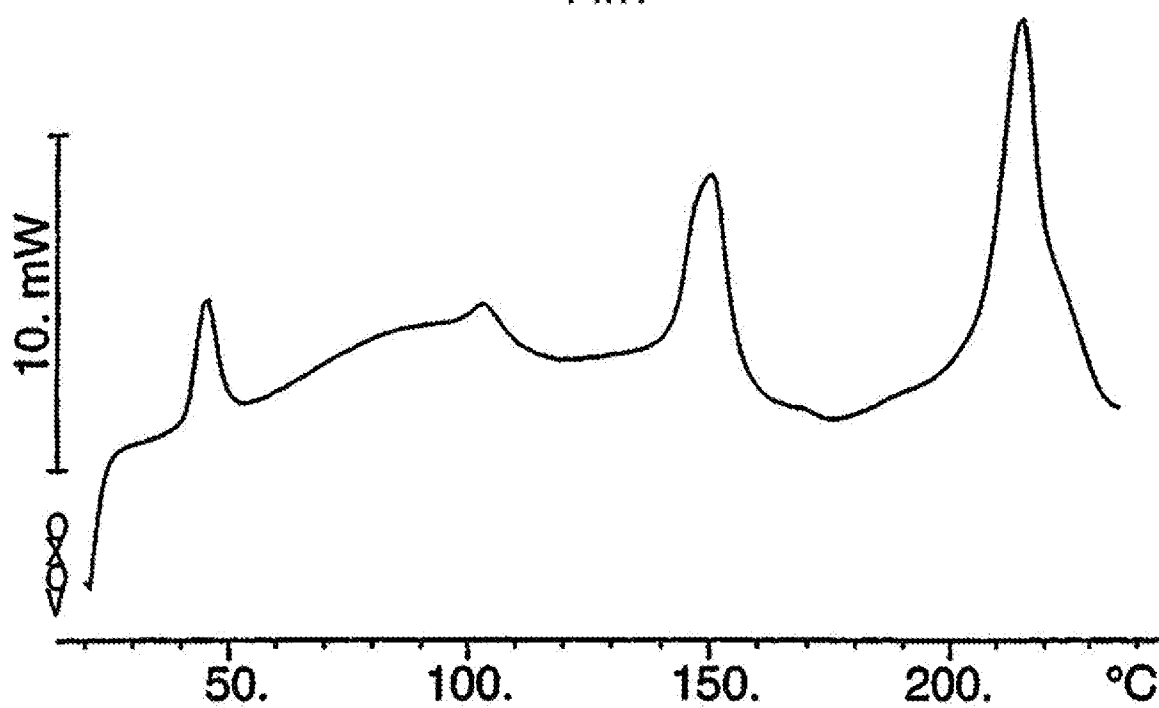


Fig.8

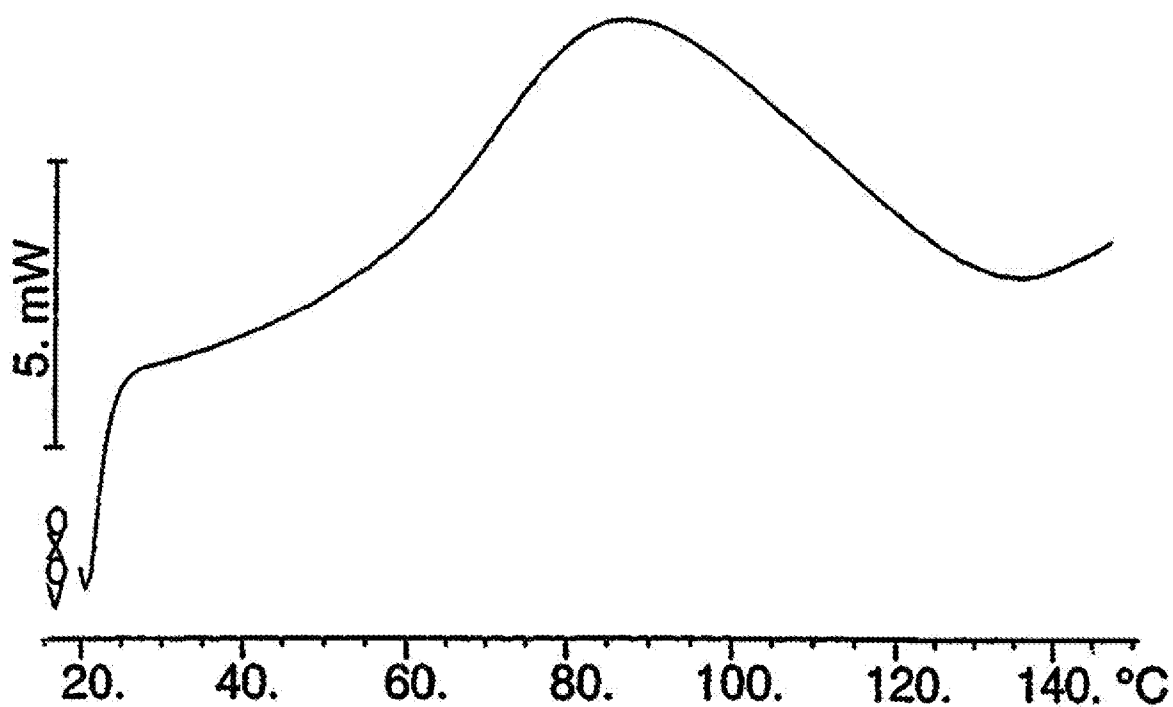


Fig.9

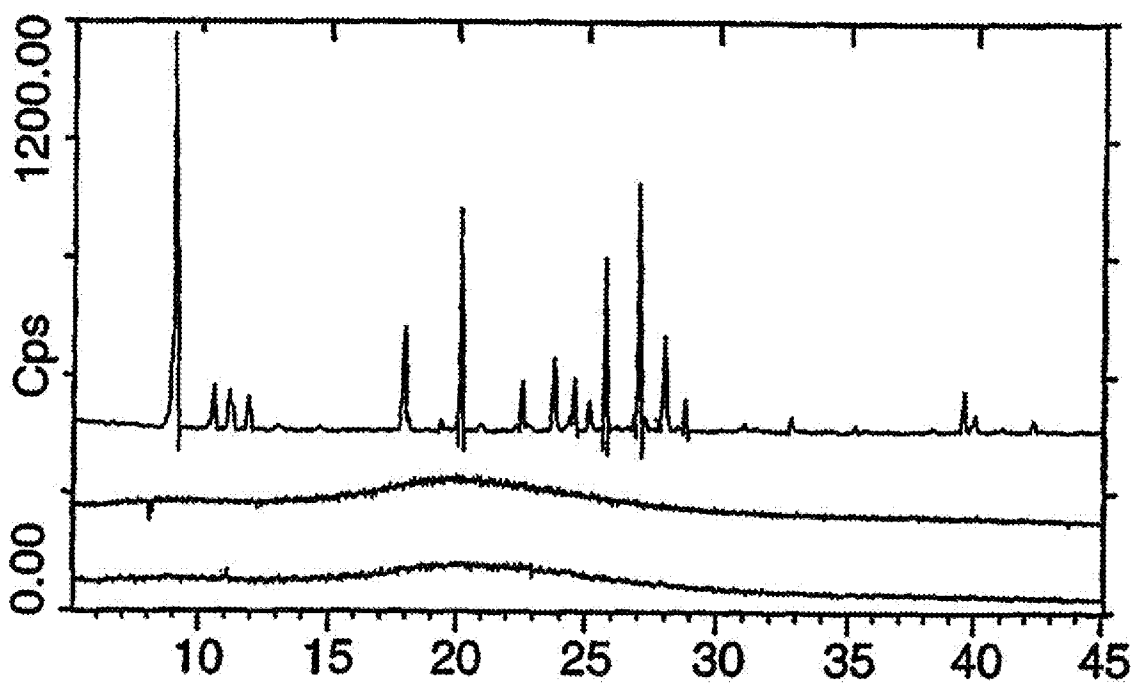


Fig.10