

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **033692**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2019.11.18**

(21) Номер заявки  
**201890627**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.09.02**

(51) Int. Cl. *A01N 25/28* (2006.01)  
*A01N 43/54* (2006.01)  
*B01J 13/18* (2006.01)  
*A01P 13/00* (2006.01)

---

(54) **ГЕРБИЦИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ МИКРОЧАСТИЦ, ВКЛЮЧАЮЩАЯ  
САФЛУФЕНАЦИЛ, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

---

(31) **15183734.1**

(32) **2015.09.03**

(33) **EP**

(43) **2018.09.28**

(86) **PCT/EP2016/070676**

(87) **WO 2017/037210 2017.03.09**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**БАСФ АГРО Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:  
**Ноллер Бастиан Мартен, Фукс Янник,  
Зимон Аня, Зова Кристиан (DE)**

(74) Представитель:  
**Веселицкая И.А., Веселицкий М.Б.,  
Кузенкова Н.В., Каксис Р.А., Белоусов  
Ю.В., Куликов А.В., Кузнецова Е.В.,  
Соколов Р.А., Кузнецова Т.В. (RU)**

(56) **WO-A1-2013134310  
US-A1-2011212837  
US-A1-2003119675**

---

(57) Изобретение относится к композициям микрочастиц, включающим сафлуфенацил, к способу их получения и к применению этих композиций микрочастиц для борьбы с нежелательной растительностью. В композициях микрочастиц сафлуфенацил присутствует в форме микрочастиц, которые содержат твердый сафлуфенацил, который окружен или внедрен при помощи аминопластового полимера.

**B1**

**033692**

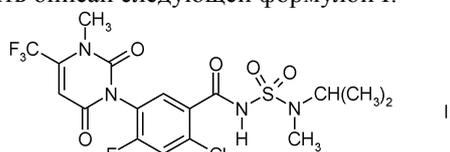
**033692**

**B1**

Данное изобретение относится к композициям микрочастиц, включающим сафлуфенацил, к способу их получения и к применению этих композиций микрочастиц для борьбы с нежелательной растительностью.

### Предпосылка создания изобретения

Сафлуфенацил - общее название INN (International Nonproprietary Name - международное непатентованное название) гербицидно активного фенилурацильного соединения 2-хлор-5-[3,6-дигидро-3-метил-2,6-диоксо-4-(трифторметил)-1-(2H)пиримидинил]-4-фтор-N-[[метил(1-метилэтил)амино]сульфонил]бензамида. Сафлуфенацил может быть описан следующей формулой I:



Сафлуфенацил впервые был описан в WO 01/083459. Дальнейшие способы его получения описаны в WO 03/097589, WO 05/054208, WO 06/097589 и WO 06/125746. Кристаллическая и существенно не содержащая растворителей форма сафлуфенацила, далее также называется кристаллической ангидридной формой, была описана в WO 08/043835. Две кристаллические формы гидрата сафлуфенацила были описаны в WO 08/043836. Сафлуфенацил только умеренно растворимый в воде.

Сафлуфенацил является высокоактивным гербицидом, который эффективно подавляет рост нежелательной растительности при низких нормах нанесения. К сожалению, его селективность не всегда удовлетворительна и его применение для культур несколько ограничено. Кроме того, сафлуфенацил не обладает достаточной остаточной активностью и, таким образом, может произойти вторичный рост вскоре после того, как он был внесен.

Гербициды, такие как сафлуфенацил, нормально вносятся в форме разбавленных водных распылительных растворов, которые получают путем разбавления состава концентрата гербицида водой. С этой целью, пестицидные соединения могут быть составлены в твердых формах, таких как смачиваемые порошки (WP) и диспергируемые в воде гранулы (WG), так же, как и в жидких формах, таких как эмульсии, эмульгируемые концентраты (EC), суспензии (SE) или суспензионные концентраты (SC). Для эффективного инкапсулирования особенно важно, чтобы составы могли быть легко разбавлены водой и разбавление оставалось стабильным в течение определенного времени без разделения активного компонента, так как это может привести к засорению распыляющего сопла. По экологическим причинам предпочтительнее, чтобы состав не содержал большого количества органических растворителей, которые, в принципе, подходят твердым составам и водным SC составам.

Несмотря на вышеупомянутые преимущества, связанные с применением SC, существует ряд проблем известных специалисту в данной области техники, которые иногда встречаются с SC в результате осаждения при длительном хранении или хранении при повышенных температурах, резистентности осажденных частиц для пересуспендирования и формирования кристаллического материала при хранении. Как следствие, составы могут быть затрудненными для обработки и биоэффективность может быть неустойчивой.

При попытках вводить в состав сафлуфенацил возникает несколько проблем. Сафлуфенацил содержит N-амино-сульфонилкарбоксамидную боковую цепь, которая может подвергаться гидролизу при основных значениях pH. Однако при этом, сафлуфенацил способен существовать в различных кристаллических и некристаллических модификациях, а именно аморфных формах, кристаллогидратах и кристаллическом ангидриде, которые могут подвергнуться неконтролируемому преобразованию в другую кристаллическую форму. Это преобразование, в свою очередь, может повлечь за собой огрубление частиц сафлуфенацила, в частности, когда он введен в состав в виде суспензионного концентрата. Эти факторы могут привести к снижению химической и физической стабильности составов, эффект, который особенно выражен, когда составы хранятся в течение длительных периодов времени и/или при повышенных температурах. Указанные факторы могут повлечь за собой плохие свойства разбавления, так как грубые частицы сафлуфенацила склонны к отделению от разбавленного состава.

До сих пор были описаны несколько стабильных водных сельскохозяйственных составов сафлуфенацила. WO 2011/023759 описывает водный состав суспензионного концентрата, содержащего сафлуфенацил-ангидрид и комбинацию определенных анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ. WO 2011/023758 описывает водный состав суспензионного концентрата сафлуфенацила, который дополнительно содержит глифосат в качестве со-гербицида. Хотя эти составы являются стабильными, они не решают проблему селективности к плохим культурам и недостаточной остаточной активности.

В основном известно про предоставление пестицидно активных соединений в форме составов микрокапсул (см. H. Mollet, A. Grubenmann "Formulation Technology", 1-е изд., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2001, глава 6.4 и раздел 14.2.2). Микрокапсулирование может быть достигнуто главным образом с помощью технологий коацервации, распылительной сушки, нанесения покрытия в псевдооживленном слое, электростатического микроинкапсулирования или полимеризации in-situ. Эти технологии пре-

дусматривают частицы активного соединения, где активное соединение окружено полимерным материалом стенок.

Наиболее распространенным методом микрокапсулирования агрохимических материалов является полимеризация на границе раздела фаз. В этом процессе первый реагент, например полифункциональный изоцианат или хлорангидрид кислоты, растворяют в активном компоненте или в его растворе, который затем диспергируют в воде и подвергают полимеризации добавлением полифункционального соединения, обладающего дополнительной реакционной способностью в отношении первого реагента, например диамина или диола (см. H. Mollet, A. Grubenmann, лок. цит. страница 394 и US 4107292, US 5705174, US 5910314, WO 0027519, 8207, US 2004/115280). Полимеризация, происходящая на границе раздела между активным веществом и водной фазой, полностью закрывает мелкие капли активного вещества в тонкой мембране из полимочевины или полиамида.

Дополнительный способ полимеризации *in-situ* включает микрокапсулирование жидкостей с применением аминопластов, таких как меламиноформальдегидные смолы (MF смолы), или мочевиноформальдегидные смолы (UF смолы), или меламиноформальдегидные мочевиновые смолы (MUF смолы). Аминопластовые смолы применяют в форме их преполимеров или предварительных продуктов конденсации, которые добавляют к водной эмульсии материала для инкапсулирования и отверждают путем нагревания и/или регулирования pH реакционной смеси для осуществления полимеризации преполимеров. Таким образом, получают водную суспензию микрокапсул, где частицы инкапсулированного материала окружены при помощи или внедрены в аминопластовый полимер. Обзор этого способа приведен в Acta Polymerica 40, (1989) № 5, с. 325-331 и С.А. Finch, R. Bodmeier, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 2001 (электронное издание).

Микрокапсулирование пестицидов, применяя полимеризацию *in-situ* аминопластовых предварительных продуктов конденсации, было описано несколько раз. Например, US 4557755 описывает микрокапсулирование нерастворимых в воде пестицидов полимеризацией аминопластового предварительного продукта конденсации, такого как меламиноформальдегидная смола или меламиноформальдегидная смола в водной суспензии пестицидного соединения в присутствии катионной мочевиновой смолы. Способ предложен для некоторых инсектицидов и фунгицидов.

US 5462915 описывает усовершенствованный процесс микрокапсулирования нерастворимых в воде пестицидов, который включает добавление к суспензии пестицида жидкого аминопластового преполимера и отверждение преполимера при температуре выше 100°C. Способ применяется для микрокапсулирования нерастворимых в воде солей дикамба. Подобный процесс известен из WO 00/27519, который был применен для микрокапсулирования карбофурана.

WO 96/03041 описывает композицию микрокапсул пестицидов, отличающийся тем, что микрокапсулы имеют наружный аминопластный слой и внутреннее восковое покрытие, осажденное вокруг соединения пестицида.

Современные методы микрокапсулирования включают радикальную полимеризацию в суспензии нерастворимых в воде акрилатных мономеров с (мет)акриловой кислотой и при необходимости полифункциональными мономерами в присутствии эмульсии типа масло-в-воде пестицидного соединения (см., например, в WO 2012/101070) или радикальной эмульсионной полимеризации водных мономерных эмульсий, в которых пестицид, растворенный или суспендированный в каплях мономера (см., например, WO 2005/102044, WO 2006/094792, WO 2006/094978). Тем не менее, требуется значительное количество полимера, которое может превышать количество пестицидов.

Хотя микрокапсулирование может увеличить острую токсичность пестицида или уменьшить деградацию, этого часто трудно достичь. В частности, главная проблема состоит в агрегации частиц пестицида во время или после инкапсулирования, если один метод инкапсулирования, который может работать для конкретного пестицидного соединения, не обязательно работает для другого пестицидного соединения. Когда пытаются инкапсулировать твердый материал в водной суспензии твердого материала при помощи способа полимеризации *in-situ*, твердый материал имеет тенденцию формировать агломерат, тем самым формируя крупные частицы активного компонента, которые внедряются в полимерную матрицу. Полученная таким образом суспензия обычно уже не пригодна для сельскохозяйственного применения. До сих пор было невозможно эффективно инкапсулировать твердые частицы пестицидов, применяя небольшие количества инкапсулирующего полимера.

#### **Краткое описание изобретения**

Задача данного изобретения предоставить состав сафлуфенацила, который показывает высокую и физическую, и химическую стабильность в течение пролонгированных периодов хранения, в то же время сохраняя его биологическую эффективность. Кроме этого, он также должен быть совместим с партнерами баковой смеси, которые обычно сочетаются с сафлуфенацилом. При разбавлении водой состав должен давать стабильную водную композицию сафлуфенацила без формирования грубодисперсного материала или надосадочной жидкости.

Неожиданно было найдено, что композиции микрочастиц твердого сафлуфенацила, в которых твердый сафлуфенацил окружен или внедрен при помощи аминопластового полимера, предусматривают улучшение остаточной активности сафлуфенацила. Кроме того, эти композиции микрочастиц могут быть

просто получены, начиная с водной суспензии твердого сафлуфенацила. Неожиданно, количества аминопластового полимера, необходимые для эффективного инкапсулирования сафлуфенацила, довольно маленькие и нормально значительно ниже, чем количество сафлуфенацила, который инкапсулируют.

Таким образом, первый объект изобретения относится к композиции микрочастиц, включающей сафлуфенацил, в которой сафлуфенацил присутствует в форме микрочастиц, которые содержат твердый сафлуфенацил, который окружен или внедрен при помощи аминопластового полимера.

Как и неинкапсулированный сафлуфенацил, композиции микрочастиц данного изобретения обеспечены для высокой гербицидной активности. Кроме того, композиции микрочастиц данного изобретения обеспечены для улучшенной остаточной активности сафлуфенацила. Помимо этого, композиции микрочастиц данного изобретения могут быть обеспечены для более высокой безопасности посевов.

В композициях микрочастиц данного изобретения сафлуфенацил менее склонен к деградации. Кроме того, композиции микрочастиц данного изобретения предусматривают высокую и физическую, и химическую стабильность в течение пролонгированных периодов хранения, в то же время сохраняя биологическую эффективность сафлуфенацила. Кроме того, композиции микрочастиц данного изобретения могут быть легко введены в состав. Дополнительно, композиции микрочастиц данного изобретения в форме водных суспензий обеспечены для улучшенной совместимости баковой смеси, и таким образом, баковая смесь может быть легко смешана с другими составами пестицидов и не негативно взаимодействовать с другими составами пестицидов и не взаимодействовать отрицательно с другими составами в отношении их стабильности разбавления.

Также неожиданно было найдено, что твердый сафлуфенацил может быть эффективно микроинкапсулирован путем применения аминопластовых предварительных продуктов конденсации и осуществления способа, описанного в дальнейшем ниже. Таким образом, второй объект данного изобретения относится к способу получения композиции микрочастиц, как описано в этом документе, где способ включает следующие этапы:

- i) предоставление водной суспензии твердых частиц сафлуфенацила;
- ii) добавление аминопластового предварительного продукта конденсации к водной суспензии частиц сафлуфенацила;
- iii) осуществление поликонденсации аминопластового предварительного продукта конденсации, например, путем нагревания водной суспензии этапа ii) при pH, где поликонденсация аминопластового предварительного продукта конденсации будет происходить при температуре реакции.

Этот процесс приводит к стабильной водной суспензии, в которой сафлуфенацил присутствует в форме микрочастиц, которые включают твердый сафлуфенацил, который окружен или внедрен при помощи аминопластового полимера. Из этого микрочастицы могут быть выделены, если это необходимо. Неожиданно, этот процесс не приводит к значительной агломерации частиц сафлуфенацила, как наблюдалось для других способов полимеризации in-situ.

#### **Детальное описание изобретения**

В композиции микрочастиц изобретения сафлуфенацил присутствует в форме микрочастиц, которые содержат твердый сафлуфенацил в качестве материала ядра. В микрочастицах твердый сафлуфенацил формирует материал ядра, который окружен или внедрен по меньшей мере в один аминопластовый полимер. В данном контексте следует понимать, что аминопластовые полимеры могут образовывать регулярную или нерегулярную оболочку, которая окружает или внедряет материал ядра. Микрочастицы могут иметь одинарное твердое ядро, образованное сафлуфенацилом, и оболочку или матрицу, образованную аминопластовым полимером. Может, конечно, также быть возможным, что микрочастицы имеют "доменную структуру", которая включает определенное число твердых частиц сафлуфенацила, например 3-10 частиц аморфного или кристаллического сафлуфенацила, который внедрен при помощи аминопластового полимера. Нет необходимости, чтобы аминопластовый полимер образовывал полностью закрытую оболочку. Тем не менее, зачастую, оболочка будет полностью окружать материал ядра как мембрана, тем самым образуя барьер между материалом ядра и окружающим материалом.

Аминопластовые полимеры, которые также называют аминосолами, полученными реакцией поликонденсации аминосолами или амидосолами, являются продуктами поликонденсации одного или нескольких альдегидов, таких как формальдегид, ацетальдегид, пропаналь, глиоксаль или глутаральдегид, с одним или несколькими аминосоединениями, обычно имеющими по меньшей мере две первичные аминогруппы, такие как мочевины, тиомочевины, меламин, которые могут быть полностью или частично этерифицированы, циангуанамин (= дициандиамида) и бензогуанамин. Примерами аминопластовых полимеров являются продукты поликонденсации меламина и формальдегида (меламинформальдегидные смолы или MF смолы), включающие смолы, производные от полностью или частично этерифицированных продуктов конденсации меламин-формальдегид, мочевиноформальдегидные смолы (UF смолы), тиомочевиноформальдегидные смолы (TUF смолы), продукты поликонденсации меламина, мочевины и формальдегида (MUF смолы), включая смолы, производные от полностью или частично этерифицированных продуктов конденсации меламин-мочевиноформальдегид, продуктов поликонденсации меламина, тиомочевины и формальдегида (MTUF смолы, включая смолы производные от полностью или частично этерифицированных продуктов конденсации меламин-тиомочевиноформальдегид, смолы мочевино-

глутаральдегид, продукты поликонденсации бензогуанимин-формальдегид, продукты поликонденсации дициандиамида-формальдегид и продукты поликонденсации мочевины-глиоксаль. Подходящие аминопластовые полимеры для микроинкапсулирования известны и приведены, среди прочего, в Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3-е изд., т. 2, с. 440-469, предшествующий уровень техники процитирован в ограничительной части, US 4918317, EP 26914, EP 218887, EP 319337, EP 383,337, EP 415273, DE 19833347, DE 19835114 и WO 01/51197.

В UF и TUF смолах молярные соотношения мочевины или тиомочевины к формальдегиду в основном находятся в диапазоне от 1:0.8 до 1:4, в особенности от 1:1.5 до 1:4, особенно от 1:2 до 1:3.5. Если глутаральдегид применяют вместо формальдегида, молярные соотношения мочевины или тиомочевины к глутаральдегиду в особенности могут находиться в диапазоне от 1:1.2 до 1:3, особенно в диапазоне от 1:1.5 до 1:2.5.

В MF и MUF смолах молярные соотношения меламина к формальдегиду в основном находятся в диапазоне от 1:1.5 до 1:10, в особенности от 1:3 до 1:8, предпочтительно от 1:4 до 1:6.

В MUF и MTUF смолах молярные соотношения меламина + мочевины или тиомочевины к формальдегиду в основном находятся в диапазоне от 1:0.8 до 1:9, в особенности от 1:2 до 1:8, предпочтительно от 1:3 до 1:6. Молярное соотношение мочевины или тиомочевины к меламину может находиться в диапазоне от 50:1 до 1:100 и в особенности от 30:1 до 1:30.

При получении вышеупомянутых аминопластов предварительные продукты конденсации могут быть применены в форме этерифицированных предварительных продуктов конденсации аминсоединения и альдегида. В таких этерифицированных предварительных продуктах конденсации метилоловые группы сформированы реакцией аминогрупп с формальдегидом, с алканолом или алкандиолом, в особенности с C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алканолом, таким как метанол, этанол, н-пропанол или н-бутанол, в особенности метанол, или C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алкандиолом, таким как этиленгликоль. Степень этерификации этих смол может быть отрегулирована молярным соотношением аминогрупп к алканолу, которое обычно находится в диапазоне от 10:1 до 1:10, предпочтительно в диапазоне от 2:1 до 1:5.

Аминопластовый полимерный материал, который окружает или внедряет твердый сафлуфенацил, наиболее предпочтительно выбирают из группы, включающей меламинаформальдегидные смолы, включая меламинаформальдегидные смолы, производные от полностью или частично этерифицированных продуктов конденсации меламина-формальдегид, и мочевиноформальдегидные смолы и их смеси. Особенно аминопластовый полимерный материал, который окружает или внедряет в себя твердый сафлуфенацил, является меламинаформальдегидной смолой, в особенности меламинаформальдегидной смолой, которая является производной от полностью или частично этерифицированных продуктов конденсации меламина-формальдегид, которые могут содержать малое количество, например 1-20 моль% в пересчете на меламина, мочевины.

В композициях микрочастиц изобретения количество аминопластового полимерного материала, который окружает или внедряет в себя твердый сафлуфенацил, в основном не будет превышать количество сафлуфенацила, содержащегося в композиции, и предпочтительно составляет по большей мере 40 мас.%, в особенности по большей мере 35 мас.% и особенно по большей мере 30 мас.% или по большей мере 25 мас.% в пересчете на общее количество сафлуфенацила и аминопластовых полимеров. Количество аминопластового полимерного материала, который окружает или внедряет в себя твердый сафлуфенацил, предпочтительно составляет от 0.5-40 мас.%, в особенности от 1-35 мас.% и особенно от 5-25 мас.% в пересчете на общую массу капсулы, т.е. в пересчете на общее количество сафлуфенацила и аминопластовых полимеров. Полимерный материал композиции микрочастиц изобретения, который окружает или внедряет в себя твердый сафлуфенацил, может содержать дополнительные нерастворимые в воде полимеры. Тем не менее, количество таких полимеров в основном не будет превышать 20% общего количества инкапсулированного полимерного материала и предпочтительно не будет превышать 10 мас.% общего количества полимерного материала, который окружает или внедряет в себя твердый сафлуфенацил.

Твердый сафлуфенацил, который окружен или внедрен по меньшей мере в один аминопластовый полимер, может быть любой известной формой твердого сафлуфенацила, включая аморфный сафлуфенацил и в особенности кристаллический сафлуфенацил, например кристаллический ангидрид сафлуфенацила, как описано в WO 08/043835, или кристаллический ангидрид сафлуфенацила, как описано в WO 08/043836.

В дополнение к твердому сафлуфенацилу материал ядра микрочастиц может содержать масло, например углеводородный растворитель, такой как ароматический, парафиновый или изопарафиновый углеводород, имеющий предпочтительно точку кипения выше 100°C, растительное масло, такое как кукурузное масло, рапсовое масло или сложный эфир жирных кислот, такой как C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-алкиловый сложный эфир C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-жирной кислоты, в особенности метиловые или этиловые сложные эфиры растительных масел, такие как метиловый сложный эфир рапсового масла или метиловый сложный эфир кукурузного масла. В особом варианте осуществления материал ядра не содержит масла, как определено здесь, или содержит меньше чем 10 мас.% в пересчете на массу материала ядра масла. В особенности ядро не содержит масла.

В дополнение к твердому сафлуфенацилу материал ядра микрочастиц может дополнительно содер-

жать дополнительное пестицидное соединение, в особенности гербицидное соединение или сафенер, имеющие предпочтительно уменьшенную растворимость в воде, которая в основном не превышает 10 г/л, в особенности 5 г/л или даже 1 г/л при 25°C (деионизированная вода). В особенности твердый сафлуфенацил составляет по меньшей мере 80%, в особенности по меньшей мере 90% пестицидов, содержащихся в микрочастицах.

Микрочастицы данного изобретения являются дискретными частицами, имеющими обычно размер частиц меньше чем 50 мкм. Предпочтительно размер частиц микрочастиц, т.е. их диаметр, в общем не будет превышать 40 мкм, предпочтительно не будет превышать 35 мкм и в особенности не будет превышать 30 мкм. Размер частиц подают так называемым  $d_{90}$ -значением, которое следует понимать как значение, которое не будет превышено диаметрами по меньшей мере 90 мас.% микрочастиц. Микрочастицы имеют средний диаметр частиц, здесь также называемый  $d_{50}$ -значением, находящийся в диапазоне от 1 до 25 мкм, в особенности от 1.5 до 20 мкм, особенно от 2 до 10 мкм.  $d_{50}$ -значение определяют как значение, которое выше диаметров 50 мас.% частиц и ниже диаметров 50 мас.% частиц. Значение  $d_{90}$ , также как и значение  $d_{50}$ , может быть рассчитано из распределения частиц по размерам для микрочастиц. В основном  $d_{10}$ -значение частиц, т.е. значение диаметров, которое превышают по меньшей мере 10 мас.% микрочастиц, будет по меньшей мере 0.5 мкм и может быть, например, в диапазоне от 0.5 до 10 мкм, в особенности от 1 до 5 мкм. Распределение частиц по размерам для микрочастиц (т.е. диаметры) может быть определено обычными способами, такими как динамическое или статическое светорассеивание водной дисперсией композиции микрочастиц, например, при 25°C и при концентрации в диапазоне от 0.1 до 1 мас.%.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения композиция микрочастиц содержит по меньшей мере одно анионное полимерное поверхностно-активное вещество А, в дальнейшем, ниже, анионный полимерный сурфактант, который содержит множество анионных групп, таких как карбоксильные группы, сульфонатные группы, фосфонатные группы, сульфатные группы и/или фосфатные группы.

Предпочтительно анионные группы выбирают из сульфонатных групп. Примеры полимерных сурфактантов А включают сурфактанты следующих групп А.1-А.3, включая их соли:

А.1 - сульфоновые кислоты на основе лигнина, такие как лигносульфовая кислота, этоксилированная лигносульфовая кислота или окисленные лигнины;

А.2 - продукты конденсации арилсульфоновой кислоты и формальдегида и продукты конденсации арилсульфоновой кислоты, формальдегида и мочевины, такие как продукты конденсации нафталинсульфоновой кислоты и формальдегида, продукты конденсации фенолсульфоновой кислоты и формальдегида, продукты конденсации крезолсульфоновой кислоты и формальдегида и т.д.;

А.3 - гомо- или сополимеры моноэтиленовых ненасыщенных мономеров М1, имеющих группу сульфоновой кислоты необязательно с одним или несколькими сомономерами М2, отличающимися от мономеров М1.

Анионные группы в этих анионных полимерных сурфактантах могут быть частично или полностью нейтрализованными. Подходящими противоионами являются ионы щелочных металлов, такие как ионы натрия, калия, ионы щелочноземельных металлов, такие как ионы магния или кальция, и аммония. В случае анионных полимерных сурфактантов, имеющих сульфонатную группу, анионные группы являются предпочтительно, по меньшей мере, частично нейтрализованными.

Полимерные сурфактанты в особенности выбирают из групп А.2. и А.3, особенно из группы А.3.

Предпочтительно полимерный сурфактант А.3 выбирают из гомо- и сополимеров, сделанных из:

i) по меньшей мере одного моноэтиленово ненасыщенного мономера М1, имеющего группу сульфоновой кислоты, такой как винилсульфовая кислота, аллилсульфовая кислота, стиролсульфовая кислота, винилтолуолсульфовая кислота, (мет)акрилатных мономеров, имеющих группу сульфоновой кислоты, такой как 2-акрилоксиэтилсульфовая кислота, 2-акрилоксипропилсульфовая или 4-акрилоксибутилсульфовая кислота, и (мет)акриламидного мономера, имеющего группу сульфоновой кислоты, такую как 2-акриламидоэтилсульфовая кислота, 2-акриламидопропилсульфовая кислота или 2-акриламидо-2-метилпропансульфовая кислота; и

ii) необязательно одного или нескольких моноэтиленово ненасыщенных сомономеров М2, отличающихся от мономеров М1, таких как стирол, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилакрилаты, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилметакрилаты, акриламид, метакриламид, акриловая кислота, метакриловая кислота, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилакрилаты, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилметакрилаты.

В особенных группах вариантов осуществления полимерный сурфактант А содержит или выбирают из гомо- и сополимеров группы А.3, в особенности из гомо- и сополимеров, сделанных из:

i) мономеров М1, которые выбирают из (мет)акрилатных мономеров, имеющих группу сульфоновой кислоты, таких как 2-акрилоксиэтилсульфовая кислота, 2-акрилоксипропилсульфовая или 4-акрилоксибутилсульфовая кислота, и (мет)акриламидных мономеров, имеющих группу сульфоновой кислоты, таких как 2-акриламидоэтилсульфовая кислота, 2-акриламидопропилсульфовая кислота или 2-акриламидо-2-метилпропансульфовая кислота; и

ii) необязательно одного или нескольких моноэтиленово ненасыщенных сомономеров М2, отличающихся от мономеров М1, таких как стирол, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилакрилаты, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилметакрилаты, акрила-

мид, метакриламид, акриловая кислота, метакриловая кислота, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилакрилаты, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилметакрилаты.

Особенно полимерный сурфактант А.3 содержит или выбирают из гомо- и сополимеров:

i) мономеров М1, которыми являются 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота; и  
ii) необязательно одного или нескольких моноэтиленово ненасыщенных сомономеров М2, отличающихся от мономеров М1, таких как стирол, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилакрилаты, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилметакрилаты, акриламид, метакриламид, акриловая кислота, метакриловая кислота, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилакрилаты, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилметакрилаты.

В этих предпочтительных, особо предпочтительных или особенно предпочтительных полимерных сурфактантов А.3 количество мономеров М1 составляет предпочтительно по меньшей мере 50 мас.% в пересчете на общее количество мономеров, формирующих полимерный сурфактант. Еще более предпочтительными являются полимерные сурфактанты А, которые являются гомо- или сополимерами мономеров М1, при этом количество мономеров М1 составляет по меньшей мере 90 мас.% в пересчете на общее количество мономеров, формирующих полимерный сурфактант. Эти полимеры известны, например, из коммерчески доступных под торговыми названиями Lupasol S и Lupasol PA 140 (от BASF SE).

В других особых группах вариантов осуществления полимерный сурфактант А содержит или выбирают из сурфактантов группы А.2, т.е. продуктов конденсации арилсульфоновой кислоты и формальдегида и продуктов конденсации арилсульфоновой кислоты, формальдегида и мочевины, в особенности из продуктов конденсации нафталинсульфоновой кислоты и формальдегида.

Количество анионного полимерного сурфактанта А в композиции предпочтительно составляет от 0.1 до 50 мас.%, в особенности от 2 до 40 мас.% и наиболее предпочтительно от 3 до 30 мас.% в пересчете на общее количество сафлуфенацила и аминокластического полимера.

Было сочтено выгодным, если полимерный сурфактант А комбинируется с одним или несколькими дополнительными анионными сурфактантами В, отличающимися от него, который обеспечивает стабилизацию водного состава, содержащего микрочастицы. Подходящими анионными поверхностно-активными соединениями В являются сурфактанты, имеющие одну анионную группу, которую выбирают из фосфатных или фосфонатных групп и сульфатных или сульфонатных групп, при этом последние соединения являются предпочтительными. Эти сурфактанты В обычно будут включаться в композицию микрочастиц в форме их солей, в особенности солей натрия, калия или аммония. Примеры анионных сурфактантов В включают соли алкилсульфонатов, алкилсульфатов, алкилфосфатов, сложных полуэфиров алкоксилированных алканолов с серной кислотой или фосфорной кислотой, алкиларилсульфонатов, алкиларилфосфатов, сложных полуэфиров алкоксилированных алкилфенолов с серной кислотой или фосфорной кислотой и сложных полуэфиров алкоксилированных моно-, ди- или тристирилфенолов с серной кислотой или фосфорной кислотой. Среди этих анионных сурфактантов В, таковые формулы (I) являются предпочтительными:



в которой R означает углеводородный радикал, имеющий от 8 до 40 атомов углерода и предпочтительно от 12 до 30 атомов углерода и необязательно один атом кислорода;

А означает, независимо друг от друга, 1,2-этилен, 1,2-пропилен или 1,3-пропилен, особенно 1,2-этилен;

m составляет от 0 до 50, предпочтительно от 0 до 30 и особенно предпочтительно от 0 до 20;

X означает SO<sub>3</sub>M или PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>, при этом с M, выбранным из H, ионов щелочных металлов, таких как K и Na, ионов щелочноземельных металлов, таких как 1/2 Ca и 1/2 Mg и аммоний. Предпочтительно M означает ион щелочного металла и особенно натрий.

Примеры подходящих углеводородных радикалов R, имеющих от 8 до 40 атомов углерода, представляют собой алкил, имеющий от 8 до 40 и предпочтительно от 12 до 30 атомов углерода, фенил, который может быть замещен одним или двумя алкильными радикалами, имеющими от 4 до 20 атомов углерода, фенил, который замещен феноксирадикалом, где фенил и/или феноксирадикал может содержать алкильный радикал, имеющий от 4 до 20 атомов углерода, тристирилфенильный радикал и т.д. В предпочтительном варианте осуществления данного изобретения радикал R в формуле (I) представляет собой тристирилфенильный радикал.

Предпочтение отдают анионным сурфактантам В, которые имеют формулу (I), в которой R, m и X имеют следующие значения: R означает алкил, имеющий от 8 до 30, в особенности от 10 до 20 атомов углерода, m равно 0, X означает SO<sub>3</sub>M, при этом с m, выбранным из ионов щелочных металлов, таких как K и Na, ионов щелочноземельных металлов, таких как 1/2 Ca и 1/2 Mg и аммоний. Предпочтительно M представляет собой щелочной металл и особенно натрий.

Если присутствует, количество анионного сурфактанта В, в особенности поверхностно-активного соединения формулы (I), предпочтительно составляет от 0.1 до 10 мас.%, в особенности от 0.3 до 7 мас.% и наиболее предпочтительно от 0.5 до 5 мас.% в пересчете на общее количество сафлуфенацила и аминокластического полимера. Если присутствует, количество анионного сурфактанта В, в особенности поверхностно-активного соединения формулы (I), предпочтительно выбирают так, что массовое соотношение анионного полимерного сурфактанта А к анионному сурфактанту В составляет от 1:1 до 20:1, в особен-

ности от 2:1 до 10:1.

Композиции согласно изобретению также могут содержать неионное поверхностно-активное соединение (неионный сурфактант). Предпочтительные неионные сурфактанты включают нейтральные поверхностно-активные соединения формулы (II):



в которой R' означает углеводородный радикал, имеющий от 8 до 40 и более предпочтительно от 12 до 30 атомов углерода и необязательно один атом кислорода;

B означает C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алкан-1,2-диол, такой как 1,2-этилен, 1,2-пропилен или 1,2-бутилен или их комбинацию и более предпочтительно 1,2-этилен или его комбинацию с 1,2-пропиленом;

n составляет от 3 до 100, предпочтительно от 4 до 50 и более предпочтительно от 5 до 40.

Примеры подходящих углеводородных радикалов R' включают радикалы, упомянутые для R. В предпочтительном варианте осуществления изобретения радикал R' означает фенильный радикал, замещенный одной C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-алкильной группой.

Если присутствует, количество неионного сурфактанта, в особенности поверхностно-активного соединения формулы (II), составляет предпочтительно от 1 до 150 г/л, в особенности от 2 до 60 г/л в конечном составе. В одном особом варианте осуществления изобретения композиция не содержит неионный сурфактант или содержит меньше чем 1 мас.% неионного сурфактанта, в особенности меньше чем 0.5 мас.% неионного сурфактанта в пересчете на общее количество сафлуфенацила и аминопластового полимера.

В особенных группах вариантов осуществления композиция микрочастиц находится в форме водной суспензии. Такая суспензия содержит микрочастицы твердого сафлуфенацила в виде дисперсной фазы и водную среду в виде непрерывной фазы. Водная суспензия может быть получена способом получения композиции микрочастиц, как описано здесь. Она также может быть получена путем повторного диспергирования твердых микрочастиц композиции, как описано здесь, в водной среде.

Термин "водная среда" означает жидкую фазу композиции и содержит водный растворитель и необязательно соединения, растворенные в нем, например сурфактанты, как упоминалось выше, и, если присутствует, обычный один или несколько обычных добавок для составов, таких как загустители или биоциды. Водным растворителем водной суспензии является или вода или ее смесь с смешивающимся с водой органическим растворителем, таким как C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алканолы, например метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, 2-бутанол, изобутанол, или трет-бутанол, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-алкандиолы и C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-алкантриолы, предпочтительно из группы, включающей этиленгликоль, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, глицерин и 1,4-бутандиол. В основном количество воды в водном растворителе составляет по меньшей мере 50 мас.%, в особенности по меньшей мере 80 мас.% или по меньшей мере 90 мас.% в пересчете на водный растворитель. Водный растворитель может включать главным образом воду, т.е. вода составляет по меньшей мере 95 мас.% общего количества растворителя, который присутствует в суспензии. Водный растворитель также может представлять собой смесь вышеупомянутого смешивающегося с водой органического растворителя и воды. В последнем случае, массовое соотношение воды к смешивающемуся с водой органическому растворителю в водном растворителе предпочтительно находится в диапазоне от 99:1 до 1:1; более предпочтительно в диапазоне от 50:1 до 3:1 и наиболее предпочтительно в диапазоне от 20:1 до 4:1. Иными словами количество органического растворителя может составлять от 1 до 50 мас.%, более предпочтительно от 2 до 25 мас.% и наиболее предпочтительно от 5 до 20 мас.% в пересчете на общую массу водного растворителя.

Водная суспензия обычно будет содержать микрочастицы в количестве по меньшей мере 5 мас.% и количество может быть настолько высоким, как 50 мас.% или даже выше, в каждом случае в пересчете на общую массу водной суспензии и рассчитанного как общее количество аминопластового полимера и сафлуфенацила. Часто водная суспензия будет содержать микрочастицы в количестве от 10 до 45 мас.%, в особенности от 20 до 40 мас.% в каждом случае в пересчете на общую массу водной суспензии и рассчитанного как общее количество аминопластового полимера и сафлуфенацила. Концентрация сафлуфенацила в водной суспензии часто будет находиться в диапазоне от 5 до 40 мас.%, в особенности от 15 до 30 мас.% в пересчете на общую массу водной суспензии.

Если присутствует, концентрация полимерного анионного сурфактанта A в водной суспензии часто будет находиться в диапазоне от 0.1 до 15 мас.%, в особенности от 0.2 до 6 мас.% в пересчете на общую массу водной суспензии микрочастиц.

Если присутствует, концентрация анионного сурфактанта B в водной суспензии часто будет находиться в диапазоне от 0.1 до 15 мас.%, в особенности от 0.2 до 6 мас.% в пересчете на общую массу водной суспензии микрочастиц.

Водные композиции согласно изобретению также могут содержать обычные вспомогательные агенты для составов, такие как добавки, модифицирующие вязкость (загустители), антивспенивающие агенты, консерванты, буферы, неорганические диспергаторы и т.д., которые обычно применяют в водных составах гербицидов. Такие вспомогательные агенты могут быть введены в водную суспензию после этапа iii) описанного способа получения, выполненного здесь. Количество добавок в основном не будет превышать 10 мас.%, в особенности 5 мас.% общей массы водной суспензии.

Подходящими неорганическими диспергаторами, также называемыми добавками против слеживания, для предотвращения слипания микрочастиц являются диоксид кремния (такой как, например, Sipernat® 22 от Degussa), оксид алюминия, карбонат кальция и подобное. В контексте данного изобретения диоксид кремния является предпочтительным неорганическим диспергатором. Концентрация неорганических диспергаторов в конечной суспензии в основном не будет превышать 2 мас.% в пересчете на общую массу конечной суспензии, и, если он присутствует, концентрация предпочтительно находится в диапазоне от 0.01 до 2 мас.%, в особенности от 0.02 до 1.5 мас.% и особенно от 0.1 до 1 мас.% в пересчете на общую массу конечного состава.

Подходящими загустителями являются соединения, которые затрагивают реологические свойства суспензионного концентрата и могут помочь в стабилизации водной суспензии микрочастиц против слеживания. Упоминание может быть сделано, в этой связи, например, коммерческих загустителей на основе полисахаридов, таких как метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза (сорта Klucel®), Xanthan Gum (коммерчески доступная, например, в виде сортов Kelzan® от Kelco или сортов Rhodopol® от Rhodia), синтетические полимеры, такие как полимеры акриловой кислоты (сорта Carbopol®), поливиниловый спирт (например, сорта Mowiol® и Poval® от Kuraray) или поливинил пирролоны, кремниевая кислота или филлосиликаты, такие как монтмориллонит и бентониты, которые могут быть гидрофобизированы (коммерчески доступные в виде сортов Attaclay® и сортов Attaflow® от BASF SE или в виде сортов Veegum® и сортов Van Gel® от R.T. Vanderbilt). В контексте данного изобретения Xanthan Gum является предпочтительным загустителем. Концентрация загустителей в водной суспензии в основном не будет превышать 2 мас.% в пересчете на общую массу водной суспензии и предпочтительно находится в диапазоне от 0.01 до 2 мас.%, в особенности от 0.02 до 1.5 мас.% и особенно от 0.1 до 1 мас.% в пересчете на общую массу водной суспензии или конечного состава соответственно.

Антивспенивающими агентами, подходящими для композиций согласно изобретению, являются, например, силиконовые эмульсии (такие как, например, Silicone SRE-PFL от Wacker или Rhodorsil® от Bluestar Silicones), полисилоксаны и модифицированные полисилоксаны, включая полисилоксановые блокполимеры, такие как продукты FoamStar® SI и FoamStar® ST от BASF SE, длинноцепочечные спирты, жирные кислоты, фторорганические соединения и их смеси.

Подходящие консерванты, чтобы предотвратить от загрязнения микробами композиции изобретения, включают формальдегид, алкиловые сложные эфиры п-гидроксibenзойной кислоты, бензоат натрия, 2-бром-2-нитропропан-1,3-диол, о-фенилфенол, тиазолиноны, такие как бензизотиазолинон, 5-хлор-2-метил-4-изотиазолинон, пентахлорфенол, 2,4-дихлорбензиловый спирт и их смеси. Коммерчески доступные консерванты, которые основаны на изотиазолинонах, например, реализуют под торговыми названиями Proxel® (Arch Chemical), Acticide® MBS (Thor Chemie) и Kathon® MK (Rohm & Haas).

Если необходимо, композиции согласно изобретению, в особенности водные суспензии, могут содержать буферы, чтобы регулировать pH. Примерами буферов являются соли щелочных металлов слабых неорганических или органических кислот, таких как, например, фосфорная кислота, борная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, лимонная кислота, фумаровая кислота, винная кислота, щавлевая кислота и янтарная кислота.

В дополнение, композиции согласно изобретению, в особенности водные суспензии, могут быть составлены с обычными связующими веществами, например водными полимерными дисперсиями, водорастворимыми смолами, например водорастворимыми алкидными смолами или восками.

Композиции изобретения также могут содержать один или несколько адьювантов. Подходящие адьюванты известны специалистам в данной области техники и включают сурфактанты, маслянистые концентраты, которые снижают повреждение целевых растений при обработке гербицидом, адгезивные агенты, смачивающие вещества и пропитывающие вещества.

В других особых группах вариантов осуществления композиция микрочастиц находится в форме твердой композиции. Такая твердая композиция содержит микрочастицы твердого сафлуфенацила, обязательно один или несколько сурфактантов, в особенности полимерный сурфактант А и необязательно анионный сурфактант В, и необязательно инертный твердый материал носителя. Твердые композиции могут, например, быть повторно диспергируемыми порошками, диспергируемыми в воде гранулами, смачивающимися порошками и подобным.

Твердые носители включают, например, минеральное сырье, такое как диоксиды кремния, силикагели, силикаты, тальк, каолин, известняк, известь, мел, железисто-известковая глина, лесс, глина, доломит, диатомитовая земля, сульфат кальция, сульфат магния, оксид магния, измельченные синтетические материалы, удобрения, такие как сульфат аммония, фосфат аммония, нитрат аммония, мочевины, и продукты растительного происхождения, такие как зерновая мука, мука из древесной коры, древесная мука и мука из ореховой скорлупы, целлюлозные порошки или другие твердые носители.

Твердые композиции согласно изобретению также могут содержать обычные вспомогательные агенты для препаратов, такие как антивспенивающие агенты, консерванты, буферы, неорганические диспергаторы и т.д., которые обычно применяют в твердых составах гербицидов. Такие вспомогательные

агенты могут быть включены в твердый состав на любой обычной стадии способа их получения. Количество добавок в основном не будет превышать 10 мас.%, в особенности 5 мас.% общей массы твердой композиции.

Твердая композиция может быть получена из водной суспензии, которую первоначально формируют в способе получения композиции микрочастиц, как описано здесь, путем удаления водной фазы из водной суспензии. Удаление водной фазы может быть достигнуто или путем сепарации водной фазы от твердых микрочастиц, например, путем центрифугирования или фильтрацией. Предпочтительно водную фазу удаляют путем процесса испарения, таким как распылительная сушка или сушка вымораживанием.

Как уже сказано, способ получения композиции включает первый этап, в котором обеспечивают водную суспензию частиц сафлуфенацила. Для этого твердый сафлуфенацил суспендируют в водном растворителе, в особенности в воде. Водный растворитель может содержать один или несколько сурфактантов, в особенности по меньшей мере один полимерный сурфактант А, который как предполагают действует как защитный коллоид, и необязательно один или несколько анионных сурфактантов В.

Предпочтительно размер частиц сафлуфенацила в водной суспензии перед инкапсулированием меньше чем 45 мкм, в особенности не будет превышать 40 мкм, предпочтительно не будет превышать 30 мкм и в особенности не будет превышать 25 мкм. Данный размер частиц подают так называемым  $d_{90}$ -значением. Предпочтительно частицы активного вещества имеют средний диаметр частиц, здесь также называемый  $d_{50}$ -значение, находящиеся в диапазоне от 0.5 до 25 мкм, в особенности от 1 до 20 мкм, особенно от 1.5 до 15 мкм.  $d_{50}$ -значение определяют как значение, которое выше диаметров 50 мас.% частиц и ниже диаметров 50 мас.% частиц,  $d_{10}$ -значение предпочтительно составляет по меньшей мере 0.5 мкм и может, например, находиться в диапазоне от 0.5 до 10 мкм, в особенности от 1 до 5 мкм.  $d_{90}$ -значение так же, как и  $d_{50}$ -значение может быть рассчитано из распределения частиц по размерам частиц сафлуфенацила, которое может быть определено обычными способами, такими как динамическое или статическое светорассеивание при 25°C и концентрации в диапазоне 0.1-1 мас.%.

Было найдено выгодным, если поликонденсацию инициируют или осуществляют в присутствии по меньшей мере одного анионного полимерного сурфактанта А, в особенности анионного полимерного сурфактанта А, который содержит или выбран из полимерных сурфактантов группы А.3. Если присутствует, концентрация полимерного анионного сурфактанта А, который в особенности выбирают из сурфактантов группы А.3, в водной суспензии этапа i) часто будет находиться в диапазоне от 0.1 до 10 мас.%, в особенности от 1 до 6 мас.% в пересчете на общую массу водной суспензии.

Было найдено выгодным, если водная суспензия этапа i) также содержит по меньшей мере один анионный сурфактант В, в особенности анионный сурфактант, который содержит или выбран из сурфактантов формулы (I). Если присутствует, концентрация анионного сурфактанта В в водной суспензии этапа i) часто будет находиться в диапазоне от 0.01 до 2 мас.%, в особенности от 0.1 до 1 мас.% в пересчете на общую массу водной суспензии.

Водная суспензия частиц сафлуфенацила может быть предоставлена по аналогии с известными способами получения водных суспензий сафлуфенацила, например, как описано в WO 2011/023759.

В одном варианте осуществления этап i) включает этап i.a) и этап i.b). На этапе i.a) твердый сафлуфенацил, в особенности кристаллическую форму сафлуфенацила, такую как ангидрид сафлуфенацила или одну из гидратных форм, и водный растворитель, и необязательно по меньшей мере часть сурфактанта смешивают в любом обычном смешивающем приборе, который в состоянии обеспечить достаточный сдвиг, чтобы сформировать желательную суспензию. Подходящие смешивающие приборы включают в особенности смесители с высоким усилием сдвига, такие как аппарат Ultra-Turrax, статические смесители, например системы, имеющие смешивающие форсунки, смешивающие шаровые мельницы, коллоидные мельницы, конусные мельницы и другие гомогенизаторы. В общем, последовательность, в которой отдельные компоненты комбинируют, не является критической. Она может быть преимущественно выполнена на этапе i.a) во-первых, смешиванием водного растворителя и по меньшей мере части сурфактанта, например сурфактанта группы А и необязательно сурфактанта В, до тех пор, пока не получится гомогенная смесь, и потом добавлением твердого сафлуфенацила со сдвигом к указанной гомогенной смеси. Смесь, полученную на этапе i.a), т.е. грубодисперсную суспензию сафлуфенацила в водном растворителе, потом подвергают на этапе i.b) подходящим средствам для уменьшения размера частиц сафлуфенацила, присутствующих в смеси, обычно ниже 40 мкм, предпочтительно ниже 30 мкм и в особенности ниже 20 мкм ( $d_{90}$ -значение), например до размера частиц ( $d_{90}$ ) в диапазоне от 0.5 до 15 мкм. Этап i.b) может быть выполнен любым способом физического трения, таким как измельчение, дробление или помол, в особенности мокрым измельчением или мокрым помолом, включая, например, помол в шаровой мельнице, помол в мельнице с молотками, помол в струйной мельнице, помол в мельнице пневматической классификации, помол в мельнице с пестиком, способами криогенного измельчения и подобным. Этапы i.a) и i.b) обычно осуществляют последовательно. Тем не менее, также возможно выполнять эти этапы вместе.

В другом варианте осуществления изобретения этап i) включает предоставление сафлуфенацила в форме порошка, в котором  $d_{90}$ -значение частиц порошка составляет ниже 40 мкм и в особенности по большей мере 30 мкм или по большей мере 20 мкм, например размер частиц ( $d_{90}$ ) находится в диапазоне

от 1 до < 40 мкм, в особенности 1-30 или 1-20 мкм. Порошок обычно получают путем растирания твердого сафлуфенацила, например ангидрида или кристаллического гидрата, обычной технологией сухого помола, такой как помол потоком воздуха, до порошка, имеющего желательный размер частиц. Полученный таким образом порошок потом суспендируют в водном растворителе или в водном растворе сурфактанта группы А и необязательно сурфактанта В.

Может быть выгодным добавлять полимерный сурфактант А к суспензии сафлуфенацила, обеспеченной на этапе i) перед запуском или иницированием или осуществлением поликонденсации, в особенности перед добавлением аминокластового предварительного продукта конденсации к нему. В особенности, это может быть выгодным, чтобы сохранить водную суспензию сафлуфенацила, которая содержит полимерный сурфактант А, в течение некоторого времени, например в течение 10-180 мин, перед запуском поликонденсации. Может быть выгодным добавлять полимерный сурфактант А к суспензии после выполнения этапа i).

На этапе ii) аминокластовый предварительный продукт конденсации добавляют к водной суспензии этапа i), которая в результате отверждения на этапе iii), формирует твердый, нерастворимый в воде аминокластовый полимер, который внедряет в себя или окружает твердые частицы сафлуфенацила, потому что поликонденсация предпочтительно происходит на поверхности твердых частиц сафлуфенацила. Количество аминокластового предварительного продукта конденсации, добавленное на этапе ii), выбирают так, чтобы достигнуть желательное количество аминокластового полимера в конечной композиции микрочастиц. По факту, добавленное количество соответствует количеству аминокласта в микрочастицах в связи с тем, что массу снижают количеством воды, которая формируется во время поликонденсации, и обычно находится в диапазоне 0.5-40 мас.%, в особенности от 1 до 35 мас.% и особенно от 5 до 25 мас.%, в пересчете на сафлуфенацил и рассчитанную в виде органического вещества.

Подходящие предварительные продукты конденсации, которые могут быть добавлены на этапе ii), включают предварительные продукты конденсации меламина и формальдегида, включая полностью или частично этерифицированные меламинформальдегидные предварительные продукты конденсации, мочевиноформальдегидные предварительные продукты конденсации, тиомочевиноформальдегидные предварительные продукты конденсации, предварительные продукты конденсации меламина, мочевины и формальдегида (MUF смолы), включая смеси полностью или частично этерифицированных меламинформальдегидных предварительных продуктов конденсации и мочевиноформальдегидных предварительных продуктов конденсации, предварительные продукты конденсации мочевины и глутаральдегида, предварительные продукты конденсации бензогуанамина и формальдегида, смеси продуктов поликонденсации диаиндиамида и формальдегида и мочевино-глиоксаля. Подходящие аминокластовые предварительные продукты конденсации для микроинкапсулирования известны и могут быть найдены, среди прочего, в Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3-е изд., т. 2, с. 440-469, в предыдущем уровне техники, цитируемом в ограничительной части, US 4918317, EP 26914, EP 218887, EP 319337, EP 383,337, EP 415273, DE 19833347, DE 19835114 и WO 01/51197. Подходящие предварительные продукты конденсации коммерчески доступны, например виды Cymel, такие как, но не ограничивающиеся, Cymel® 303, 327, 328 или 385 (этерифицированные меламинформальдегидные смолы Cytec), виды Margenal®, такие как, но не ограничивающиеся, Margenal® MF 900w/95, MF 915/751B, MF 920/75WA, MF 921w/85WA, (этерифицированные меламинформальдегидные смолы от Ineos), виды Kauramin® от BASF SE, такие как, но не ограничивающиеся, Kauramin® 783, Kauramin® 792 или Kauramin® 753 (меламинформальдегидные смолы), Kauramin® 620 или Kauramin® 621 (меламинмочевиноформальдегидная смола), виды Kaurit® от BASF SE, такие как, но не ограничивающиеся, Kaurit® 210, 216, 217 или 220 (мочевиноформальдегидная смола), виды Luracoll®, такие как Luracoll® SD (этерифицированные меламинформальдегидные смолы), виды Luwipal®, такие как, но не ограничивающиеся, Luwipal® 063, Luwipal® 069 (этерифицированные меламинформальдегидные смолы), или Plastopal® types такие как, но не ограничивающиеся, Plastopal® BTM, Plastopal® BTW (этерифицированные мочевиноформальдегидные смолы).

В подходящих мочевиноформальдегидных или тиомочевиноформальдегидных предварительных продуктах конденсации молярные соотношения мочевины или тиомочевины к формальдегиду в основном находятся в диапазоне от 1:0.8 до 1:4, в особенности от 1:1.5 до 1:4, особенно от 1:2 до 1:3.5.

В подходящих меламинформальдегидных или меламин(тио)мочевиноформальдегидных предварительных продуктах конденсации молярные соотношения меламина к формальдегиду в основном находятся в диапазоне от 1:1.5 до 1:10, в особенности от 1:3 до 1:8, предпочтительно от 1:4 до 1:6.

В подходящих меламинформальдегидных или меламин(тио)мочевиноформальдегидных предварительных продуктах конденсации молярные соотношения меламина + мочевины или тиомочевины к формальдегиду в основном находятся в диапазоне от 1:0.8 до 1:9, в особенности от 1:2 до 1:8, предпочтительно от 1:3 до 1:6. Молярное соотношение мочевины или тиомочевины к меламину обычно находится в диапазоне от 5:1 до 1:50 и в особенности от 30:1 до 1:30.

Предварительные продукты конденсации могут быть применены в форме этерифицированных предварительных продуктов конденсации аминсоединения и альдегида. В этих этерифицированных

предварительных продуктах конденсации группы метилола сформированы реакцией аминогрупп с формальдегидом, с алканолом или алкандиолом, в особенности с C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алканолом, таким как метанол, этанол, н-пропанол или н-бутанол, в особенности метанол, или C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алкандиолом, таким как этиленгликоль. Степени этерификации этих смол могут быть отрегулированы молярным соотношением аминогрупп к алканолу, которое обычно находится в диапазоне от 10:1 до 1:10, предпочтительно в диапазоне от 2:1 до 1:5.

Предварительные продукты конденсации наиболее предпочтительно выбраны из группы, включающей меламинаформальдегидные смолы, включая полностью или частично этерифицированные меламинаформальдегидные предварительные продукты конденсации, и мочевиноформальдегидные предварительные продукты конденсации и их смеси. Особенно предварительный продукт конденсации представляет собой полностью или частично этерифицированный меламинаформальдегидный продукт конденсации, который может содержать незначительные количества мочевины, например 1-20 моль%, в пересчете на меламина.

Добавления предварительного продукта конденсации к водной суспензии обычно достигают добавлением предварительного продукта конденсации в форме водного или спиртового раствора предварительного продукта конденсации к водной суспензии или смешиванием подходящих количеств растворенного предварительного продукта конденсации. Предпочтительно подходящие смешивающие приборы, такие как мешалки или встроенные смесители, применяют для того, чтобы достичь однородного распределения предварительного продукта конденсации в водной суспензии. Может быть выгодным добавлять предварительный продукт конденсации предпочтительно в форме раствора к водной суспензии сафлуфенацила при перемешивании. Предпочтительно добавление предварительного продукта конденсации выполняют при условиях, в которых реакция поликонденсации является медленной или не происходит, например, или когда pH водной суспензии, по меньшей мере pH 6, например в диапазоне от pH 6 до pH 10, или когда температура, которая не будет превышать 30°C, или в обоих случаях.

Поликонденсация аминопластового предварительного продукта конденсации может быть осуществлена или инициирована хорошо известным способом, например нагреванием водной суспензии до определенной температуры реакции, при pH, при котором поликонденсация происходит при температуре реакции. Во время поликонденсации аминопластовый предварительный продукт конденсации превращают в нерастворимый в воде аминопласт, который осаждается из водной фазы и оседает предпочтительно на поверхность твердых частиц сафлуфенацила, таким образом внедряя в себя или окружая твердые частицы сафлуфенацила. Таким образом, возможно достичь эффективного инкапсулирования даже с незначительными количествами аминопластового предварительного продукта конденсации.

Предпочтительно поликонденсацию аминопластов выполняют при pH меньше чем pH 6, в особенности при pH по большей мере pH 5, например в диапазоне pH 0-6, более особенно в диапазоне pH 1-5 или в диапазоне pH 2-4.

pH водной суспензии обычно регулируют добавлением подходящих количеств органической или неорганической кислоты, такой как серная кислота, соляная кислота, фосфорная кислота, карбоновая кислота, включая алкановые кислоты, алкандиовые кислоты или гидроксикарбоновые кислоты, такие как муравьиная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, щавелевая кислота, малеиновая кислота или лимонная кислота, и алкил- или арилсульфоновые кислоты, такие как метансульфоновая кислота или толуолсульфоновая кислота. Предпочтительно, если по меньшей мере часть, в особенности большая, кислоты присутствует в водной суспензии, перед нагреванием водной суспензии до температуры реакции.

Предпочтительно поликонденсация аминопластового предварительного продукта конденсации проводится при повышенных температурах, в особенности при температуре по меньшей мере 30°C, в особенности по меньшей мере 40°C или по меньшей мере 50°C, например при температуре в диапазоне 30-100°C, в особенности в диапазоне 40-95°C или в диапазоне 50-90°C. Может быть возможным совершить запуск поликонденсации аминопласта при сравнительно низкой температуре, например температуре в диапазоне 30-65°C или 35-60°C, и потом завершить реакцию поликонденсации при более высокой температуре, например 50-100°C или 60-90°C. Время для завершения поликонденсации может меняться в зависимости от реакционной способности предварительного продукта конденсации, температуры и pH водной суспензии и может выбираться от 1 ч до 24 ч, в особенности от 2 до 12 ч. Предпочтительно реакцию поликонденсации, по меньшей мере, частично выполняют при температурах по меньшей мере 50°C, в особенности по меньшей мере 60°C, например в течение 1-8 ч при температуре в диапазоне от 50 до 100°C, в особенности 60-90°C.

Полученная таким образом водная суспензия микрочастиц сафлуфенацила может быть нейтрализована добавлением основания. Предпочтительно pH суспензии регулируют до pH по меньшей мере 6, например pH в диапазоне от pH 6 до 10, в особенности в диапазоне от pH 6.5 до 9.0.

Из полученной таким образом водной суспензии микрочастицы могут быть изолированы, например, фильтрованием или центрифугированием, или водная суспензия может быть высушена распылением, гранулирована или высушена вымораживанием, чтобы получить твердую композицию в форме порошка или гранул. Твердая композиция может быть повторно диспергирована или введена в состав пу-

тем применения вспомогательных агентов для препаратов, как описано выше.

Водная суспензия также может быть применена как таковая или введенная в состав в виде жидкого препарата, например в виде суспензии, путем применения подходящих вспомогательных агентов для препаратов, как описано выше, например, таких как загустители, анионные сурфактанты В, неионные сурфактанты и/или биоциды.

Изобретение также относится к применениям композиций микрочастиц изобретения для защиты сельскохозяйственных культур и к способам борьбы с нежелательной растительностью, которые включают нанесение препаратов, в разбавленной или неразбавленной форме, на растения, их окружающую среду и/или посевной материал.

Композиции изобретения обеспечивает очень хорошую борьбу с растительностью на несельскохозяйственных площадях, особенно при высоких нормах нанесения. Тем не менее, в основном не требуются нормы нанесения выше по сравнению с обычными составами неинкапсулированного сафлуфенацила для обеспечения подобной борьбы.

В сельскохозяйственных культурах, таких как соя, хлопок, масличный рапс, лен, чечевица, рис, сахарная свекла, подсолнечник, табак и зерновые, такие как, например, кукуруза или пшеница, композиции изобретения являются активными против листовых сорняков и злаковых сорняков и обеспечивают меньший ущерб сельскохозяйственных культур по сравнению с обычными составами неинкапсулированного сафлуфенацила. Этот эффект особенно наблюдают при низких нормах нанесения.

Более того, композиции изобретения обеспечивают длительную остаточную активность, которая превышает остаточную активность обычных составов неинкапсулированного сафлуфенацила.

В зависимости от рассматриваемого способа применения составы изобретения дополнительно могут быть применены на дополнительном количестве сельскохозяйственных культур для удаления нежелательных растений. Сельскохозяйственные культуры, которые подходят, являются, например, следующими:

*Allium cepa*, *Ananas comosus*, *Arachis hypogaea*, *Asparagus officinalis*, *Beta vulgaris spec. altissima*, *Beta vulgaris spec. 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 spec.*, *Manihot esculenta*, *Medicago sativa*, *Musa spec.*, *Nicotiana tabacum* (*N.rustica*), *Olea europaea*, *Oryza sativa*, *Phaseolus lunatus*, *Phaseolus vulgaris*, *Picea abies*, *Pinus spec.*, *Pisum sativum*, *Prunus armeniaca*, *Prunus avium*, *Prunus cerasus*, *Prunus dulcis*, *Prunus domestica*, *Prunus persica*, *Pyrus communis*, *Ribes sylvestre*, *Ricinus communis*, *Saccharum officinarum*, *Secale cereale*, *Solanum tuberosum*, *Sorghum bicolor* (*s. vulgare*), *Theobroma cacao*, *Trifolium pratense*, *Triticum aestivum*, *Triticum durum*, *Vicia faba*, *Vitis vinifera* и *Zea mays*.

В дополнение, составы изобретения также могут быть применены на сельскохозяйственных культурах, которые толерантны к действию гербицидов в результате скрещивания, включая способы генной инженерии.

Более того, композиции изобретения также могут быть применены на сельскохозяйственных культурах, которые толерантны к нападению насекомых или грибов в результате скрещивания, включая способы генной инженерии.

Кроме того, было найдено, что композиции изобретения также подходят для дефолиации и десикации частей растений, для которых являются подходящими растения сельскохозяйственных культур, таких как хлопок, картофель, масличный рапс, подсолнечник, соя или кормовые бобы, в особенности хлопок.

В качестве десикативов композиции изобретения особенно подходят для высушивания наземных частей сельскохозяйственных культур, таких как картофель, масличный рапс, подсолнечник и соя. Это делает возможным полностью механизированный сбор урожая этих важных сельскохозяйственных культур. Также экономическим интересом является облегчить сбор урожая, который делает возможным, концентрируя в пределах определенного периода времени, отделение или уменьшая сцепление с деревом, для цитрусовых, маслин или других видов и разновидностей семечковых плодов, косточковых плодов и орехов. Подобный механизм, т.е. промотирование развития сбрасывания тканей между частью плода или частью листа и частью проростка растений, также необходимо для регулируемой дефолиации полезных

растений, в особенности хлопка. Кроме того, сокращение часовых интервалов, в пределах которых отдельные хлопковые растения созревают, приводит к увеличенному качеству волокон после сбора урожая.

Кроме того, было найдено, что композиции изобретения также подходят для контроля над хвойными растениями, в особенности рассадой хвойных растений, которые растут в природных условиях, и особенно для контроля над рассадой сосен, которые растут в природных условиях.

В общем, композиции изобретения, как описано здесь, подходят для борьбы с нежелательной растительностью. Для этой цели композиции могут быть нанесены как таковые или предпочтительно наносятся после разбавления водой. Предпочтительно для различных целей в конце применения пользователем получают так называемую водную жидкость для распыления путем разбавления композиций данного изобретения водой, например водопроводной водой. Жидкости для распыления также могут содержать дополнительные составляющие в разбавленной, эмульгированной или суспензированной форме, например удобрения, активные вещества других групп гербицидов или активных веществ регуляторов роста, дополнительные активные вещества, например активные вещества для борьбы с животными вредителями или фитопатогенными грибами или бактериями, более того минеральные соли, которые применяются для уменьшения питательного дефицита и дефицитов микроэлементов, и нетоксичные масла или масляные концентраты. Как правило, эти составляющие добавляют к смеси для распыления перед, во время или после разбавления композиций согласно изобретению.

Композиции изобретения могут быть нанесены способом до всходов или после всходов. Если сафлуфенацил является менее хорошо толерантным определенными сельскохозяйственными культурами, могут быть применены техники применения, при которых гербицидные композиции распыляют с помощью разбрызгивательных аппаратов таким образом, что листья чувствительных сельскохозяйственных культур в идеале не контактируют с ними, в то время как активные вещества достигают нежелательных растений, которые растут под низом или поверхности обнаженной почвы (постцеленаправленно воздействующий, запасной путь).

В зависимости от цели мероприятий по борьбе, сезона, намеченных растений и стадии роста композиции изобретения наносят в такой степени, что нормы нанесения сафлуфенацила составляют от 0.001 до 3.0, предпочтительно от 0.01 до 1.0 кг/га активного вещества (а.в.).

Чтобы расширить спектр действия и получить синергетические эффекты, композиции изобретения могут быть смешаны с большим количеством представителей других групп гербицидных активных веществ или активных веществ, регулирующих рост, и нанесены вместе с ними.

Примерами подходящих для смешивания партнеров являются 1,2,4-тиадиазолы, 1,3,4-тиадиазолы, амиды, аминофосфорная кислота и ее производные, аминотриазолы, анилиды, арилокси/гетероарилоксиалканойные кислоты и их производные, бензойная кислота и ее производные, бензотиадиазиноны, 2-(гетероил/ароил)-1,3-циклогександионы, гетероарил арилкетоны, бензилизоксазолидиноны, мета-CF<sub>3</sub>-фенильные производные, карбаматы, хиолинкарбоновая кислота и ее производные, хлорацетанилиды, простоэфирные производные циклогексенон оксима, диазины, дихлорпропионовая кислота и ее производные, дигидробензофураны, дигидрофуран-3-оны, динитроанилины, динитрофенолы, дифениловые простые эфиры, дипиридилы, галокарбоновые кислоты и их производные, мочевины, 3-фенилурацилы, имидазолы, имидазолины, N-фенил-3,4,5,6-тетрагидрофталимиды, оксадиазолы, оксираны, фенолы, сложные эфиры арилокси- и гетероарилоксифеноксипропионовой кислоты, фенилуксусная кислота и ее производные, 2-фенилпропионовая кислота и ее производные, пиразолы, фенилпиразолы, пиридазины, пиридинкарбоновая кислота и ее производные, пиримидиловые простые эфиры, сульфонамиды, сульфонилмочевины, триазины, триазины, триазилины, триазолкарбоксамиды и урацилы.

Также возможно применение композиций данного изобретения в качестве партнера для бакового смешивания с другими составами. Таким образом, композиции изобретения могут быть смешаны и нанесены вместе с большим количеством разных составов пестицидных соединений, например, таковых, которые включают активные компоненты или адъюванты, такие как атразин, глифосат, глюфозинат, S-метолахлор, 2,4-D сложный эфир, изоксафлутол, дифлуфензопир, дикамба, мезотрион, диметенамид-P, пендиметалин, имазетапир, парафиновые масла, сложные эфиры полиолов и жирных кислот, полиэтоксифирированные сложные эфиры полиолов и жирных кислот, этоксилированные алкиларилфосфаты, метилированные растительные масла, эмульгаторы, сульфат аммония или их смеси.

Кроме того, может быть полезным применять сафлуфенацилсодержащие композиции изобретения, отдельно или в комбинации с другими гербицидами, совместно как смесь с еще дополнительными агентами защиты растений, например с агентами для борьбы с вредителями или фитопатогенными грибами или бактериями. Также интересной является смешиваемость с растворами минеральных солей, которые применяют для уменьшения питательного дефицита и дефицитов микроэлементов. Также могут быть добавлены нефитотоксические масла и масляные концентраты.

Следующие примеры применяют, чтобы дополнительно иллюстрировать данное изобретение без ограничения его объема каким-либо образом.

#### I. Аналитические способы.

Распределение частиц по размерам (PSD) определяли статическим рассеянием лазерного излучения,

применяя Malvern Mastersizer 200 согласно Европейским нормам ISO 13320 EN. Данные обрабатывали согласно теории Ми программным обеспечением, применяя "универсальную модель", обеспеченную Malvern Instruments. Важными параметрами являются  $d_n$ -значения для  $n=10, 50$  и  $90$ ,  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  и  $d_{90}$ .

Содержание твердых частиц конечной дисперсии измеряли путем испарения летучих веществ из малой пробы водной суспензии в печи при  $105^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Значение, определенное для примеров, представляет собой среднее значение из трех параллельных экспериментов.

#### II. Компоненты.

Сурфактант 1: 20% водный раствор натриевой соли поли(2-акриламидо-2-метилпропан сульфоновой кислоты) с pH 2.5-4.

Сурфактант 2: 15% водный раствор додецилсульфата натрия.

Сурфактант 3: натриевая соль продукта конденсации нафталинсульфоновой кислоты и формальдегида.

Предварительный продукт конденсации P1: 70% мас./мас. водный раствор этерифицированного предварительного продукта конденсации меламина и формальдегида (Lugacoll® SD от BASF SE).

Загуститель: Viscalex HV 30® (30% водный раствор акрилового полимера; BASF SE).

Сафлуфенацил: ангидрид, чистота 98.8%.

#### III. Получение композиций изобретения.

##### Пример 1.

В 250-мл реакционный сосуд, оснащенный мешалкой, имеющей якорную перемешивающую лопасть, загрузили 95.56 г воды, 2.97 г сурфактанта 2, 40.05 г сафлуфенацила, который предварительно был размолот потоком воздуха до размера частиц ( $d_{90}$ ) около 3 мкм, 9.09 г предварительного продукта конденсации P1 и 4.01 г 10% мас./мас. водного раствора муравьиной кислоты. Реакционный сосуд нагревали до  $30^\circ\text{C}$  и смесь перемешивали в течение 40 мин при  $30^\circ\text{C}$  с 700 об/мин. Потом добавляли сурфактант 1 и смесь перемешивали при  $30^\circ\text{C}$  в течение дополнительных 90 мин с 350 об/мин. Потом реакционный сосуд медленно нагревали в течение 1 ч до  $80^\circ\text{C}$  и температуру сохраняли около  $80^\circ\text{C}$  в течение дополнительных 2 ч. Потом реактор охлаждали до  $22^\circ\text{C}$  и pH полученной суспензии отрегулировали до pH 7 путем добавления триэтанолamina. Потом добавляли 5.2 г водного загустителя при перемешивании.

Полученная в результате водная суспензия имела содержание твердых частиц 28.9%. Распределение частиц по размерам подано в табл. 1.

##### Пример 2.

В 2-л реакционный сосуд, оснащенный мешалкой, имеющей якорную, перемешивающую лопасть, загрузили 307.5 г воды, 18.7 г сурфактанта 2, 112.0 г сафлуфенацила, который предварительно был размолот потоком воздуха до размера частиц ( $d_{90}$ ) около 3 мкм, 57.2 г предварительного продукта конденсации P1 и 56.0 г сурфактанта 1. Реакционный сосуд нагревали до  $30^\circ\text{C}$  и смесь перемешивали в течение 40 мин при  $30^\circ\text{C}$  с 300 об/мин. Потом добавляли 6.3 г 10% мас./мас. водного раствора муравьиной кислоты и смесь перемешивали при  $30^\circ\text{C}$  в течение дополнительных 60 мин с 250 об/мин. Потом реакционный сосуд медленно нагревали в течение 1 ч до  $80^\circ\text{C}$  и температуру сохраняли около  $80^\circ\text{C}$  в течение дополнительных 2 ч. Потом реактор охлаждали до  $22^\circ\text{C}$ .

Полученная в результате водная суспензия имела содержание твердых частиц 25.9%. Распределение частиц по размерам подано в табл. 1.

##### Пример 3.

В 250-мл реакционный сосуд, оснащенный мешалкой, имеющей якорную, перемешивающую лопасть, загрузили 105.63 г воды, 2.97 г сурфактанта 2, 40.05 г сафлуфенацила, который предварительно был размолот потоком воздуха до размера частиц ( $d_{90}$ ) около 3 мкм, 9.09 г предварительного продукта конденсации P1 и 4.01 г 10% мас./мас. водного раствора муравьиной кислоты. Реакционный сосуд нагревали до  $30^\circ\text{C}$  и смесь перемешивали в течение 40 мин при  $30^\circ\text{C}$  с 700 об/мин. Потом добавляли сурфактант 3 и смесь перемешивали при  $30^\circ\text{C}$  в течение дополнительных 90 мин с 350 об/мин. Потом реакционный сосуд медленно нагревали в течение 1 ч до  $80^\circ\text{C}$  и температуру сохраняли около  $80^\circ\text{C}$  в течение дополнительных 2 ч. Потом реактор охлаждали до  $22^\circ\text{C}$  и во время охлаждения добавляли раствор 3.45 г бисульфита натрия в 9.55 г воды. Потом pH полученной суспензии отрегулировали до pH 7 путем добавления триэтанолamina. Потом добавляли 5.2 г водного загустителя при перемешивании.

Полученная в результате водная суспензия имела содержание твердых частиц 29.9%. Распределение частиц по размерам подано в табл. 1.

Таблица 1

	Распределение частиц по размерам (мкм)		
	$d_{10}$	$d_{50}$	$d_{90}$
Пример 1	2.335	3.485	6.119
Пример 2	3.525	7.183	38.318
Пример 3	2.067	3.096	4.801

##### Примеры 4-6.

Микрочастицы примеров 4-6 получали путем применения следующего протокола: в 250 мл реакционный сосуд, оснащенный мешалкой, имеющей якорную, перемешивающую лопасть, загрузили воду,

сафлуфенацил, который предварительно был размолот потоком воздуха до размера частиц ( $d_{90}$ ) около 3 мкм, предварительный продукт конденсации Р1 и 4.01 г 10% мас./мас. водного раствора муравьиной кислоты. Реакционный сосуд нагревали до 30°C и смесь перемешивали в течение 40 мин при 30°C с 700 об/мин. Потом добавляли сурфактант 1 и смесь перемешивали при 30°C в течение дополнительных 90 мин с 350 об/мин. Потом реакционный сосуд медленно нагревали в течение 1 ч до 80°C и температуру сохраняли около 80°C в течение дополнительных 2 ч. Потом реактор охлаждали до 22°C и рН полученной суспензии отрегулюровали до рН 7 добавлением триэаноламина.

Таблица 2

	Компоненты	Пример 4	Пример 5	Пример 6
Загрузка	Вода	84.06 г	95,56 г	107.68 г
	Сафлуфенацил	40.05 г	40.05 г	40.05 г
	Сурфактант 2	2.97 г	2.97 г	2.97 г
	Предварительный продукт конденсации Р1	0.46 г	9.09 г	18.16 г
	Муравьиная кислота (10%)	4,01 г	4.01 г	4.01 г
Подача 1	Сурфактант 1	14,46 г	14,46 г	14,46 г

Таблица 3

Аналитическая оценка примеров 4-7

Пример	Распределение частиц по размерам (мкм)		
	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)
4	3.052	5.869	11.053
5	2.575	4.031	6.478
6	3.205	5.395	102.869

Для примеров 5 и 6 количество свободного пестицида (неинкапсулированный и выделенный) определяли следующим образом: во-первых, получали 10 мас.% раствор полоксамера 335 (Pluronic® PE 10500), который отрегулювали до рН 5 уксусной кислотой. Этот раствор действует как приемный раствор для не или не очень хорошо инкапсулированного пестицида. К 250 мл приемного раствора добавляли 125 мг дисперсии микрочастиц и перемешивали в течение 10 дней. После 1, 4 и 7 дней отбирали образцы и пропускали через 0.2-мкм тефлоновый фильтр, чтобы удалить целые микрочастицы. В фильтрате определяли количество пестицида путем ВЭЖХ с обращенной фазой и нормализовали таким образом, что в целом количество пестицида составляло бы 100% (100% "свободного гербицида" находят, например, если инкапсулирование вообще не произошло). Результаты подытожены в табл. 4.

Таблица 4

Выделение сафлуфенацила из микрочастиц

		Пример 5	Пример 6
		10% Полимер	20% Полимер
А.К. выделенный в [%]	1 день	22	11
	4 дня	54	15
	7 дней	73	16

## IV. Примеры составов.

Общая процедура.

Водные суспензии микрочастиц данного изобретения смешивают с водой и добавками во время перемешивания при комнатной температуре. Таким образом получали водный CS агрохимический состав путем смешивания водной суспензии микрочастиц изобретения с анионным сурфактантом, неинным сурфактантом, пеногасителем, консервантом, пропиленгликолем в качестве антифриза, загустителем в таких количествах, что конечная концентрация являлась следующей:

15-25 мас.% сафлуфенацила в форме микрочастиц;

0.2-1 мас.% анионного сурфактанта, например натриевой соли продукта конденсации нафталинсульфоновой кислоты и формальдегида или продукта конденсации фенолсульфоновой кислоты, мочевины и формальдегида;

1-6 мас.% неинных алкилалкоксилированных сурфактантов, например неинный блок-сополимер этиленоксида и пропиленоксида, такой как Pluronic® PE 10500;

0.1-0.05 мас.% пеногасителя, например силиконового пеногасителя, например, такого как Wacker Silicon® SRE-PFL;

0.2-5 мас.% полимерного диспергатора;

0.2 мас.% консервантов, таких как Acticide® MBS;

0.5-0.7 мас.% пропиленгликолевого пеногасителя;

0.1-0.3 мас.% загустителя, такого как ксантановая камедь, например Rhodopol® G;

воды до 100 мас.%.

Пример 7. CS-состав.

При 22°C перемешивали 622 г суспензии капсул для примера 5 с 70 г пропиленгликоля, 30 г триб-

локсополимера этиленоксид/пропиленоксид, 20 г продукта конденсации фенолсульфоновой кислоты, мочевины и формальдегида, 5 г силиконового пеногасителя, 2 г консерванта, 3 г ксантановой камеди и воды до 1 л.

Изучали устойчивость при хранении состава при разных температурах. Не наблюдали никакой агломерации или кристаллизации сафлуфенацила (см. табл. 5)

Таблица 5  
Устойчивость при хранении состава (распределение частиц по размерам)

Температура [°C]	Начальный		2 недели		4 недели	
	d50 [мкм]	d90 [мкм]	d50 [мкм]	d90 [мкм]	d50 [мкм]	d90 [мкм]
+20	2.2	6.1	2.7	6.1	2.7	6.2
+40			2.7	6.1	2.6	6.2
+54			2.7	5.8		
+/-10*			2.6	5.8	2.7	6.0

\* Циклические температуры от -10 до 10°C с интервалом цикла 12 ч.

#### V. Гербицидная активность.

Биологическую активность водных суспензий микрочастиц испытывали путем применения следующего биоанализа с выделением.

Применяемые контейнеры для культур представляли собой пластиковые поддоны с цветочными горшками (5×7 горшков на поддон), содержащие суглинистый песок приблизительно с 3.0% ОМ в качестве субстрата. Каждый горшок наполняли субстратом. Потом суспензии микрочастиц, которые разбавляли водой, наносили путем капельного нанесения (объем 2 мл). Концентрацию разбавления выбирали таким образом, чтобы применялись определенные скорости применения 6.25-200 г/га (6 скоростей). Один горшок обрабатывали только водой. В качестве сравнения применяли неинкапсулированный состав такого же активного компонента. В общем, таким образом обработали до 4 поддонов, каждый поддон представлял 1 контрольный момент времени. После применения все поддоны, за исключением одного первого (t=0), запаяли в пластиковые пакеты и хранили при 25°C в течение определенного времени.

Для испытания тестировали выделение разных образцов микрочастиц в контрольные моменты времени до 6 недель. Для каждого контрольного момента времени один поддон вынимали из хранения и посевной материал испытываемых растений (кресс-салат в качестве растения-биоиндикатора) сеяли на поверхность каждого отдельного горшка. Поддон мягко орошали, чтобы промотировать прорастание и рост, и впоследствии покрывали прозрачными пластиковыми колпаками до тех пор, пока растения не укоренялись. Это покрытие вызывало однородное прорастание испытываемых растений, если его не ослабили образцом активного компонента.

Растения сохраняли в теплице, время роста до оценки роста составляло приблизительно 10-12 дней. Во время этого времени за растениями ухаживали и оценивали их ответ на отдельные обработки. Оценку осуществляли, применяя шкалу от 0 до 100. 100 означает никаких появления растений или полное разрушение, по меньшей мере, наземных частей и 0 означает никакого ущерба или нормальный курс роста. Хорошую гербицидную активность дают при значениях по меньшей мере 70 и очень хорошую гербицидную активность дают при значениях по меньшей мере 85. Для оценки профиля выделения сравнивали эффективность образцов активного компонента при разных часовых интервалах после применения (до 6 недель), приводили кривую выделения (потеря активности с увеличенным временем) и выражали относительно неинкапсулированного сравнительного образца. Результаты подытожены в табл. 6.

Таблица 6

		Сравнение	
		А.К. Кристаллы (0% Полимера)	Пример 6 20% Полимера
Биологическая активность в тепличном испытании [%] Биоанализ	в 0 дней	83	75
	42 дня	75	85

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Гербицидная композиция микрочастиц, включающая сафлуфенацил, в которой микрочастицы содержат твердый сафлуфенацил в качестве материала ядра, который окружен при помощи или внедрен в аминокластковый полимер, выбранный из группы, состоящей из меламинаформальдегидных смол и мочевиноформальдегидных смол и их смесей.

2. Композиция по п.1, в которой количество аминокласткового полимера составляет от 0.5 до 40 мас.%, предпочтительно от 1 до 35 мас.% и наиболее предпочтительно от 5 до 25 мас.% в пересчете на общую массу аминокласткового полимера и сафлуфенацила.

3. Композиция по п.1 или 2, в которой микрочастицы имеют средний диаметр частиц  $d_{50}$  в диапазоне от 1 до 25 мкм, как определено динамическим светорассеиванием водной дисперсии микрокапсул.

4. Композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой микрочастицы содержат меньше чем 10 мас.% частиц, имеющих диаметр частиц больше чем 50 мкм, как определено динамическим светорас-

сеиванием водной дисперсии микрокапсул.

5. Композиция по любому из предыдущих пунктов, которая содержит по меньшей мере один анионный полимерный сурфактант, имеющий сульфатные или сульфонатные группы.

6. Композиция по п.5, где полимерный сурфактант представляет собой гомо- или сополимер (мет)акрилатного мономера или (мет)акриламидного мономера, имеющего группу сульфоновой кислоты.

7. Композиция по любому из пп.5 или 6, дополнительно содержащая по меньшей мере один анионный эмульгатор.

8. Композиция по любому из предыдущих пунктов, которая представляет собой водную суспензию микрочастиц.

9. Композиция по любому из пп.1-7, которая представляет собой твердую композицию микрочастиц.

10. Композиция по любому из предыдущих пунктов, которая содержит один или несколько вспомогательных агентов, обычно применяемых для композиций защиты растений.

11. Способ получения гербицидной композиции по любому из предыдущих пунктов, который включает следующие этапы:

i) предоставление водной суспензии или дисперсии твердых частиц сафлуфенацила;

ii) добавление аминокластового предварительного продукта конденсации к водной суспензии;

iii) осуществление поликонденсации аминокластового предварительного продукта конденсации, в котором аминокластовый предварительный продукт конденсации выбирают из группы, состоящей из предварительных продуктов конденсации меламин и формальдегида и предварительных продуктов конденсации мочевины и формальдегида и их смесей.

12. Способ по п.11, где частицы сафлуфенацила в дисперсии водной суспензии имеют среднемассовый диаметр частиц  $d_{50}$  в диапазоне от 0.5 до 25 мкм, как определено динамическим светорассеиванием.

13. Способ по п.11 или 12, где количество аминокластового предварительного продукта конденсации, добавленного на этапе ii), находится в диапазоне 0.5-40 мас.%, предпочтительно 1-35 мас.% и наиболее предпочтительно 5-25 мас.% в пересчете на общее количество сафлуфенацила и аминокластового предварительного продукта конденсации и рассчитано как твердое органическое вещество.

14. Способ по любому из пп.11-13, где поликонденсацию аминокластового предварительного продукта конденсации инициируют в присутствии по меньшей мере одного анионного полимерного сурфактанта, имеющего сульфатные или сульфонатные группы, предпочтительно гомо- или сополимера (мет)акрилатного мономера или (мет)акриламидного мономера, имеющего группу сульфоновой кислоты, перед добавлением аминокластового предварительного продукта конденсации на этапе ii).

15. Применение композиции микрочастиц по любому из пп.1-10 для борьбы с нежелательной растительностью.

16. Способ борьбы с нежелательной растительностью, в котором обеспечивают действие гербицидной композиции микрочастиц по любому из пп.1-10 на растения, их окружающую среду и/или на посевной материал.

