

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033871**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.12.03

(21) Номер заявки
201890087

(22) Дата подачи заявки
2016.06.08

(51) Int. Cl. *A01N 25/28* (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)
A01N 33/18 (2006.01)
A01P 13/00 (2006.01)

(54) ПЕНДИМЕТАЛИНОВЫЕ МИКРОКАПСУЛЫ С ОБОЛОЧКОЙ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ ИЗ ТЕТРАМЕТИЛКСИЛИЛЕН ДИИЗОЦИАНАТА И ПОЛИАМИНА ПО МЕНЬШЕЙ МЕРЕ С ТРЕМЯ АМИНОГРУППАМИ

(31) 15172817.7; 15184367.9

(32) 2015.06.19; 2015.09.09

(33) EP

(43) 2018.06.29

(86) PCT/EP2016/062985

(87) WO 2016/202659 2016.12.22

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

(56) US-A1-2007238615
US-A1-2014200141
US-A-5925595

(72) Изобретатель:
Кольб Клаус, Грегори Вольфганг,
Штайнбрэннер Ульрих, Парра Рапато
Лилиана (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)

(57) Изобретение относится к композиции, включающей микрокапсулы, которые включают полимочевинную оболочку и ядро, при этом ядро содержит пентиметалин и оболочка содержит продукт полимеризации тетраметилксилилен диизоцианата и полиамина по меньшей мере с тремя аминогруппами, где продукт полимеризации содержит меньше чем 5 мас.% дополнительных изоцианатных мономеров в полимеризованной форме в пересчете на массу тетраметилксилилен диизоцианата; к способу получения композиции, включающему этапы контактирования воды, пентиметалина, тетраметилксилилен диизоцианата и полиамина; и к способу борьбы с ростом нежелательных растений, в котором обеспечивают действие композиции на почву и/или на нежелательные растения и/или на культурные растения и/или на их среду существования.

033871
B1

033871
B1

Данное изобретение относится к композиции, включающей микрокапсулы, которые включают полимочевинную оболочку и ядро, при этом ядро содержит пендиметалин и оболочка содержит продукт полимеризации тетраметилсилилен диизоцианата, и полиамина по меньшей мере с тремя аминогруппами, и в которой продукт полимеризации содержит меньше чем 5 мас.% дополнительных изоцианатных мономеров в полимеризованной форме в пересчете на массу тетраметилсилилен диизоцианата; способ получения композиции, включающий этапы контактирования воды, пендиметалина, тетраметилсилилен диизоцианата и полиамина; и к способу борьбы с ростом нежелательных растений, в котором обеспечивают действие композиции на культурные растения, которые защищают от соответствующих вредителей, на почву и/или на нежелательные растения и/или на культурные растения и/или на их среду существования. Данное изобретение содержит комбинацию предпочтительных качеств с другими предпочтительными качествами.

Пендиметалин является известным гербицидом, обычно применяемым для нанесения перед появлением всходов и после появления всходов, чтобы бороться с нежелательными сорняками. Он также известен как 3,4-диметил-2,6-динитро-N-пентан-3-ил-анилин CAS No. 40487-42-1. Агрехимический препарат пендиметалина является особой задачей, поскольку этот гербицид имеет очень необычную комбинацию свойств: точка плавления является низкой (55-57°C), давление насыщенного пара является высоким (около 2 мПа при 25°C), он легко разлагается под действием света, и на поверхности он окрашивает любое сельскохозяйственное оборудование и кожу, которые вступили в контакт с пендиметалином. Например, суспензионные концентраты пендиметалина должны осторожно подвергаться баковому смешиванию с растворителем, на котором основываются эмульсионные концентраты, потому что растворитель может частично растворять суспендированные частицы и приводить к окрашенному в оранжевый распыляющему оборудованию. Таким образом, интенсивные исследования посвящены этому конкретному гербициду, чтобы найти разработанный с учётом конкретных особенностей препарат, позволяющий эту комбинацию задач.

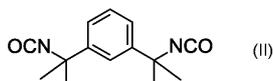
Агрехимические микрокапсулы, которые включают полимочевинную оболочку и пендиметалиновое ядро, известны, но все еще необходимо их некоторое улучшение. WO 2011/095859 раскрывает капсульный суспензионный препарат пендиметалина, который является микроинкапсулированным в полимерную стенку и в котором суспензия содержит вторую фазу соли щелочного или щелочноземельного металла и органической кислоты. US 8709975 B2 раскрывает устойчивый водный концентрат от 100 до 400 г/л пендиметалиновых микрокапсул. US 2014/0200141 A1 раскрывает препарат, содержащий микроинкапсулированный пендиметалин и вторую фазу с кломазоном.

Задача была решена при помощи композиции, включающей микрокапсулы, которые включают полимочевинную оболочку и ядро, где ядро содержит пендиметалин и оболочка содержит продукт полимеризации:

- a) тетраметилсилилен диизоцианата и
- b) полиамина по меньшей мере с тремя аминогруппами,

где продукт полимеризации содержит меньше чем 5 мас.% дополнительных изоцианатных мономеров в полимеризованной форме в пересчете на массу тетраметилсилилен диизоцианата.

Подходящий тетраметилсилилен диизоцианат может быть мета- или паразамещенным тетраметилсилилен диизоцианатом. Предпочтительно тетраметилсилилен диизоцианат представляет собой соединение формулы (II)



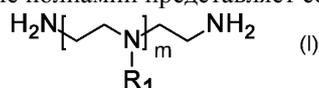
Продукт полимеризации содержит меньше чем 5 мас.%, предпочтительно меньше чем 3 мас.% и в особенности меньше чем 1 мас.% дополнительных изоцианатных мономеров в полимеризованной форме в пересчете на массу тетраметилсилилен диизоцианата. В другой форме продукт полимеризации в значительной степени не содержит дополнительных изоцианатных мономеров в полимеризованной форме.

Термин "дополнительный изоцианатный мономер" может относиться к любому соединению, которое включает по меньшей мере одну (предпочтительно по меньшей мере две) изоцианатную группу и которое может подходить в качестве мономера для получения полимочевины.

Полиамин имеет по меньшей мере три аминогруппы. Также возможны смеси разных полиаминов. Предпочтительно полиамином является алифатический полиамин, который имеет две первичные аминогруппы и по меньшей мере одну вторичную и/или третичную аминогруппу. Подходящими полиаминами являются этиленамины, которые обычно коммерчески доступны от Huntsman Corp., USA или Dow Chemical Co., USA. Более предпочтительно полиамином является диэтилентриамин (DETA), линейный или разветвленный триэтилентетрамин (TETA), N,N'-бис-(2-аминоэтил)пиперазин (Bis AEP), тетраэтиленпентамин (TEPA), 4-(2-аминоэтил)-N-(2-аминоэтил)-N-{2-[(2-аминоэтил)амино]этил}-1,2-этандиамина (АЕТЕТА), 1-(2-аминоэтил)-[4-[(2-аминоэтил)амино]этил]пиперазин (АЕРЕЕТА), пентаэтиленгексамина (ПЕНА), гексаэтиленгептамина (НЕНА) или их смеси. Еще более предпочтительными являются триэтилентетрамин (ТЕТА), тетраэтиленпентамин (ТЕРА), пентаэтиленгексамина (ПЕНА), гексаэти-

ленгептамин (НЕНА) и их смеси.

В другой предпочтительной форме полиамин представляет собой соединений формулы (I)



в которой m означает целое число от 1 до 8 и R_1 представляет собой H или метил. Индекс m предпочтительно означает целое число от 2 до 5, более предпочтительно от 3 до 4 и в особенности 3. R_1 предпочтительно представляет собой H. Предпочтительно m означает целое число от 2 до 5 и R_1 представляет собой H.

Полимочевинная оболочка обычно содержит по меньшей мере 45 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 55 мас.% и в особенности по меньшей мере 65 мас.% тетраметилсилилен диизоцианата. Полимочевинная оболочка обычно содержит 45-90 мас.%, предпочтительно 55-85 мас.% и в особенности 65-78 мас.% тетраметилсилилен диизоцианата. Мас.% тетраметилсилилен диизоцианата в полимочевинной оболочке может означать общее количество мономеров.

Полимочевинная оболочка обычно содержит до 55 мас.%, предпочтительно до 45 мас.% и до 35 мас.% полиамина (например, формулы (I), в которой m означает целое число от 1 до 8). Полимочевинная оболочка обычно содержит 15-55 мас.%, предпочтительно 20-45 мас.% и в особенности 25-35 мас.% полиамина (например, формулы (I), в которой m означает целое число от 1 до 8). Мас.% полиамина в полимочевинной оболочке может относиться к общему количеству мономеров.

Продукт полимеризации может содержать до 30 мас.%, предпочтительно до 10 мас.% и в особенности до 5 мас.% дополнительных аминовых мономеров в полимеризованной форме в пересчете на массу полиамина. Термин "дополнительный аминовый мономер" может относиться к любому соединению, которое включает по меньшей мере одну (предпочтительно по меньшей мере две) аминогруппу и которое может подходить в качестве мономера для получения полимочевины.

Массовое соотношение ядра к полимочевинной оболочке обычно находится в диапазоне от 50:1 до 5:1, предпочтительно от 40:1 до 10:1 и в особенности от 30:1 до 15:1. Масса ядра может быть пересчитана на количество пендиметалина, и, необязательно не смешивающегося с водой органического растворителя, и необязательно дополнительных растворителей. Масса полимочевинной оболочки может быть пересчитана на количества тетраметилсилилен диизоцианата и полиамина.

В другой предпочтительной форме полимочевинная оболочка содержит 45-90 мас.% тетраметилсилилен диизоцианата, 15-55 мас.% полиамина (например, формулы (I), в которой m означает целое число от 2 до 5), меньше чем 5 мас.% дополнительных изоцианатных мономеров и массовое соотношение ядра к полимочевинной оболочке находится в диапазоне от 50:1 до 5:1.

В другой предпочтительной форме полимочевинная оболочка содержит 55-85 мас.% тетраметилсилилен диизоцианата, 20-45 мас.% полиамина (например, формулы (I), в которой m означает целое число от 2 до 5), меньше чем 3 мас.% дополнительных изоцианатных мономеров и массовое соотношение ядра к полимочевинной оболочке находится в диапазоне от 40:1 до 10:1.

В другой предпочтительной форме полимочевинная оболочка содержит 65-75 мас.% тетраметилсилилен диизоцианата, 25-35 мас.% полиамина (например, формулы (I), в которой m означает целое число от 2 до 5), без дополнительных изоцианатных мономеров и массовое соотношение ядра к полимочевинной оболочке находится в диапазоне от 30:1 до 15:1.

Микрокапсулы с полимочевинной оболочкой могут быть получены аналогично предшествующему уровню техники. Их предпочтительно получают способом межфазной полимеризации подходящего полимерного материала для формирования стенок, такого как диизоцианат и диамин. Межфазную полимеризацию обычно проводят в водной эмульсии масло-в-воде или суспензии материала ядра, содержащей растворенную в себе по меньшей мере одну часть полимерного материала для формирования стенок. Во время полимеризации полимер отделяется от материала ядра на межфазной границе между материалом ядра и водой, таким образом формируя стенку микрокапсулы. Таким образом получают водную суспензию материала микрокапсулы. Подходящие способы процессов межфазной полимеризации получения микрокапсул, содержащих пендиметалин, раскрыты в предшествующем уровне техники. Как правило, полимочевина формируется реакцией по меньшей мере одного диизоцианата по меньшей мере с одним диамином, чтобы сформировать полимочевинную оболочку.

Средний размер микрокапсул (z -среднее с применением рассеивания света; предпочтительно $D_{4,3}$ среднее) составляет 0,5-50 мкм, предпочтительно 0,5-20 мкм, более предпочтительно 1-15 мкм и особенно 2-10 мкм.

Ядро микрокапсулы может содержать не смешивающийся с водой органический растворитель. Подходящими примерами не смешивающихся с водой органических растворителей являются

углеводородный растворитель, такой как алифатические, циклические и ароматические углеводороды (например, толуол, ксилол, парафин, тетрагидронафталин, алкилированные нафталины или их производные, фракции нефти со средней - высокой точкой кипения (такие как керосин, дизельное топливо, каменноугольные масла));

растительное масло, такое как кукурузное масло, рапсовое масло;

сложный эфир жирных кислот, такой как C₁-C₁₀-алкильный сложный эфир C₁₀-C₂₂-жирной кислоты; или

метильные- или этильные сложные эфиры растительных масел, такие как метильный сложный эфир рапсового масла или метильный сложный эфир кукурузного масла.

Также подходят смеси вышеупомянутых не смешивающихся с водой органических растворителей. Не смешивающийся с водой органический растворитель обычно является коммерчески доступным, такой как углеводороды под торговыми наименованиями Solvesso® 200, Aromatic® 200, или Caromax® 28. Ароматические углеводороды могут быть применены в виде нафталинов низших сортов. Предпочтительными не смешивающимися с водой органическими растворителями являются углеводороды, в особенности ароматические углеводороды.

Предпочтительно не смешивающийся с водой органический растворитель имеет растворимость в воде до 20 г/л при 20°C, более предпочтительно до 5 г/л и в особенности до 0,5 г/л.

Обычно, не смешивающийся с водой органический растворитель имеет точку кипения выше 100°C, предпочтительно выше 150°C и в особенности выше 180°C.

В предпочтительной форме ядро микрокапсулы может содержать до 10 мас.%, предпочтительно до 5 мас.% и в особенности до 1 мас.% не смешивающегося с водой органического растворителя.

В более предпочтительной форме ядро микрокапсулы может содержать меньше чем 1 мас.%, предпочтительно меньше чем 0,5 мас.% и в особенности меньше чем 0,1 мас.% не смешивающегося с водой органического растворителя. В другой более предпочтительной форме ядро микрокапсулы не содержит не смешивающегося с водой органического растворителя.

Ядра микрокапсул могут содержать дополнительные растворители, например, до 30 мас.%, предпочтительно до 15 мас.% в пересчете на общее количество всех растворителей в ядре. В другой предпочтительной форме ядро микрокапсулы не содержит дополнительного растворителя. Дополнительными растворителями может быть вода или смешивающиеся с водой растворители. Водорастворимый органический растворитель может иметь растворимость в воде по меньшей мере 0,5 г/л при 20°C, более предпочтительно по меньшей мере 5 г/л и в особенности по меньшей мере 20 г/л.

В более предпочтительной форме ядро микрокапсулы может содержать меньше чем 1 мас.%, предпочтительно меньше чем 0,5 мас.% и в особенности меньше чем 0,1 мас.% органического растворителя. В другой более предпочтительной форме ядро микрокапсулы не содержит органического растворителя. Подходящими органическими растворителями являются не смешивающийся с водой органический растворитель и дополнительный растворитель.

Ядро микрокапсулы может содержать по меньшей мере 90 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% и в особенности по меньшей мере 99 мас.% суммы пндиметалина, необязательно несмешивающегося с водой органического растворителя и необязательно дополнительного растворителя. В другой форме ядро микрокапсулы может содержать пндиметалин, необязательно не смешивающийся с водой органический растворитель и необязательно дополнительный растворитель. В еще другой форме ядро микрокапсулы может содержать пндиметалин.

В предпочтительной форме ядро микрокапсулы может содержать по меньшей мере 90 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 95 мас.% и в особенности по меньшей мере 99 мас.% пндиметалина.

Композиция может представлять собой водную композицию, которая может содержать водную фазу (например, непрерывную водную фазу). Водная композиция может содержать по меньшей мере 10 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 25 мас.% и в особенности по меньшей мере 35 мас.% воды. Обычно микрокапсулы суспендируют в водной фазе водной композиции.

Предпочтительно композиция представляет собой водную композицию, и водная фаза содержит лигносульфонат. Лигносульфонаты, которые являются подходящими, представляют собой соли щелочных металлов и/или соли щелочноземельных металлов и/или аммонийные соли, например соли лигносульфоновой кислоты и аммония, натрия, калия, кальция или магния. Очень особенно предпочтительно применяют соли натрия, калия и/или кальция. Обычно термин "лигносульфонаты" также охватывает смешанные соли разных ионов, такие как лигносульфонат калия/натрия, лигносульфонат калия/кальция и подобное, в особенности лигносульфонат натрия/кальция.

Лигносульфонат может быть основан на крафт-лигнинах. Крафт-лигнины получают способом варки лигнина с гидроксидом натрия и сульфидом натрия. Крафт-лигнины могут быть сульфонируются для получения лигносульфоната.

Молекулярная масса лигносульфоната может изменяться от 500 до 20000 г/моль. Предпочтительно лигносульфонат имеет молекулярную массу от 700 до 10000 г/моль, более предпочтительно от 900 до 7000 г/моль и в особенности от 1000 до 5000 г/моль.

Лигносульфонат обычно растворим в воде (например, при 20°C), например по меньшей мере 5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 10 мас.% и в особенности по меньшей мере 20 мас.%.

Водная композиция обычно содержит 0,1-5,0 мас.%, предпочтительно 0,3-3,0 мас.% и в особенности 0,5-2,0 мас.% лигносульфоната.

Композиция (например, водная композиция) обычно содержит по меньшей мере 1 мас.% инкапсулированного пндиметалина, предпочтительно по меньшей мере 3 мас.% и в особенности по меньшей

мере 10 мас. %.

Композиция может содержать неинкапсулированный пестицид в дополнение к инкапсулированному пендиметалину. Этот неинкапсулированный пестицид может присутствовать в растворенной форме или в виде суспензии, эмульсии или суспензии. Он может быть идентичным или отличаться от пестицида в ядре. Водная композиция может содержать неинкапсулированный пестицид в водной фазе. Водная композиция обычно содержит по меньшей мере 1 мас. % неинкапсулированного пестицида, предпочтительно по меньшей мере 3 мас. % и в особенности по меньшей мере 10 мас. %.

Термин "пестицид" обычно относится по меньшей мере к одному активному веществу, выбранному из группы фунгицидов, инсектицидов, нематоцидов, гербицидов, сафенеров, биопестицидов и/или регуляторов роста. Предпочтительными пестицидами являются фунгициды, инсектициды, гербициды и регуляторы роста. Особенно предпочтительными пестицидами являются гербициды. Также могут быть применены смеси пестицидов двух или больше вышеупомянутых классов. Специалист в данной области знаком с такими пестицидами, которые можно найти, например, в Pesticide Manual, 16th Ed. (2013), The British Crop Protection Council, London. Подходящими инсектицидами являются инсектициды из класса карбаматов, фосфорорганических соединений, хлорорганических инсектицидов, фенилпиразолов, пиретроидов, неоникотиноидов, спинозинов, авермектинов, милбемицинов, аналогов ювенильного гормона, алкилгаллидов, нейротоксические аналоги оловорганических соединений, бензоилмочевин, диацилгидразин, акарицидов METI, и инсектицидов, таких как хлорпикрин, пиметрозин, флоникамид, клофентезин, гекситиазокс, этоксазол, диафентиурон, пропаргит, тетрадифон, хлорофенапир, DNOC, бупрофезин, циромазин, амитраз, гидраметиллон, ацехиноцил, флаккрипирим, ротенон или их производные. Подходящими гербицидами являются гербициды из классов ацетамидов, амидов, арилоксиеноксипропионатов, бензамидов, бензофурана, бензойных кислот, бензотиадиазинонов, бипиридилиума, карбаматов, хлор-ацетамидов, хлоркарбоновых кислот, циклогександионов, динитроанилинов, динитроенола, дифенилового простого эфира, глицинов, имидазолинонов, изоксазолов, изоксазолидинонов, нитрилов, N-фенилфталимидов, оксадиазолов, оксазолидиндионов, оксиацетамидов, феноксикарбоновых кислот, фенилкарбаматов, фенилпиразолов, фенилпиразолинов, фенилпиридазинов, фосфиновых кислот, фосфорамидатов, фосфордитоатов, фталаматов, пиразолов, пиридазинонов, пиридинов, пиридинкарбоновых кислот, пиридинкарбоксамидов, пиримидиндионов, пиримидинил(тио)бензоатов, хинолинкарбоновых кислот, семикарбазонов, сульфониламинокарбонилтриазилинонов, сульфонилмочевин, тетразолинонов, тиадиазолов, тиокарбаматов, триазинов, триазинонов, триазолов, триазилинонов, триазолкарбоксамидов, триазолпиримидинов, трикетонов, урацилов, мочевины.

Композиция также может содержать водорастворимую неорганическую соль, которая может возникнуть как результат получения микрокапсул или которая может быть добавлена после этого. Если присутствует, концентрация водорастворимой неорганической соли может меняться от 1 до 200 г/л, предпочтительно от 2 до 150 г/л и особенно от 10 до 130 г/л. Водорастворимость соли означает растворимость в воде по меньшей мере 50 г/л, в особенности по меньшей мере 100 г/л или даже по меньшей мере 200 г/л при 20°C.

Такие неорганические соли предпочтительно выбирают из сульфатов, хлоридов, нитратов, моно- и дигидрофосфатов щелочных металлов, сульфатов, хлоридов, нитратов, моно- и дигидрофосфатов аммония, хлоридов и нитратов щелочноземельных металлов и сульфата магния. Примеры включают хлорид лития, хлорид натрия, хлорид калия, нитрат лития, нитрат натрия, нитрат калия, сульфат лития, сульфат натрия, сульфат калия, моногидрофосфат лития, моногидрофосфат калия, дигидрофосфат натрия, дигидрофосфат калия, хлорид магния, хлорид кальция, нитрат магния, нитрат кальция, сульфат магния, хлорид аммония, сульфат аммония, моногидрофосфат аммония, дигидрофосфат аммония и подобное. Предпочтительными неорганическими солями являются хлорид натрия, хлорид калия, хлорид кальция, сульфат аммония и сульфат магния, при этом сульфат аммония и сульфат магния являются особенно предпочтительными.

В другом варианте осуществления композиция не содержит или содержит меньше чем 10 г/л, в особенности меньше чем 1 г/л водорастворимой неорганической соли.

Композиция может содержать гликоль, такой как этиленгликоль, пропиленгликоль. Композиция может содержать от 1 до 250 г/л, предпочтительно от 10 до 150 г/л и особенно от 30 до 100 г/л гликоля.

Композиция может содержать дополнительные вспомогательные вещества снаружи микрокапсул, например в водной фазе водной композиции. Примерами подходящих вспомогательных веществ являются сурфактанты, диспергаторы, эмульгаторы, увлажнители, адьюванты, солюбилизаторы, вещества, способствующие проникновению, защитные коллоиды, добавки, повышающие адгезию, загустители, смачиватели, репелленты, аттрактанты, стимуляторы поедания, добавки, улучшающие сочетаемость, бактерициды, противопенивающие агенты, красящие вещества, агенты, придающие клейкость, и связующие вещества.

Подходящими сурфактантами являются поверхностно-активные вещества, такие как анионные, катионные, неионные и амфотерные сурфактанты, блок-полимеры, полиэлектролиты и их смеси. Такие сурфактанты могут быть применены в качестве эмульгатора, диспергатора, солюбилизатора, увлажнителя, вещества, способствующего проникновению, защитного коллоида или адьюванта. Примеры сурфак-

тантов перечислены в McCutcheon's, Vol. 1: Emulsifiers & Detergents, McCutcheon's Directories, Glen Rock, USA, 2008 (International Ed. or North American Ed.).

Подходящими анионными сурфактантами являются щелочные, щелочноземельные и аммонийные сульфаты, сульфаты, фосфаты, карбоксилаты и их смеси. Примерами сульфатов являются алкиларилсульфонаты, дифенилсульфонаты, альфа-олефин сульфаты, сульфаты жирных кислот и масел, сульфаты этоксилированных алкилфенолов, сульфаты алкоксилированных арилфенолов, сульфаты конденсированных нафталинов, сульфаты додецил- и тридецилбензолов, сульфаты нафталинов и алкилнафталинов, сульфосукцинаты или сульфосукцинаматы. Примерами сульфатов являются сульфаты жирных кислот и масел, этоксилированных алкилфенолов, спиртов, этоксилированных спиртов или сложных эфиров жирных кислот. Примерами фосфатов являются фосфатные сложные эфиры. Примерами карбоксилатов являются алкилкарбоксилаты и карбоксилированный спирт или этоксилаты алкилфенола. Термин "сульфонаты" относится к соединениям, которые отличаются от лигнинсульфонатов.

Подходящими неионными сурфактантами являются алкоксилаты, амиды N-замещенных жирных кислот, аминокислоты, сложные эфиры, сурфактанты на основе сахаров, полимерные сурфактанты и их смеси. Примерами алкоксилатов являются соединения, такие как спирты, алкилфенолы, амины, амиды, арилфенолы, жирные кислоты или сложные эфиры жирных кислот, которые алкоксилированы 1-50 эквивалентами. Для алкоксилирования могут быть применены этиленоксид и/или пропиленоксид, предпочтительно этиленоксид. Примерами амидов N-замещенных жирных кислот являются глюкамиды жирных кислот или алканоламиды жирных кислот. Примерами сложных эфиров являются сложные эфиры жирных кислот, сложные эфиры глицерина или моноглицериды. Примерами сурфактантов на основе сахаров являются сорбитаны, этоксилированные сорбитаны, сложные эфиры сахарозы и глюкозы или алкилполиглюкозиды. Примерами полимерных сурфактантов являются гомо- или сополимеры винилпирролидона, винилспиртов или винилацетата.

Подходящими катионными сурфактантами являются четвертичные сурфактанты, например четвертичные соединения аммония с одной или двумя гидрофобными группами или соли длинноцепочечных первичных аминов. Подходящими амфотерными сурфактантами являются алкилбетаины и имидазолины. Подходящими блок-полимерами являются блок-полимеры А-В или А-В-А типа, содержащие блоки полиэтиленоксида и полипропиленоксида или А-В-С типа, содержащие алканол, полиэтиленоксид и полипропиленоксид. Подходящими полиэлектролитами являются поликислоты или полиоснования.

Примерами поликислот являются щелочные соли полиакриловой кислоты или поликислотные гребенчатые полимеры. Примерами полиоснований являются поливиниламины или полиэтиленамины.

Подходящими адьювантами являются соединения, которые сами по себе имеют незначительную или даже не имеют пестицидной активности и которые улучшают целевые биологические характеристики соединения I. Примерами являются сурфактанты, минеральные или растительные масла и другие вспомогательные вещества. Дополнительные примеры перечислены Knowles, Adjuvants and additives, Agron Reports DS256, T&F Informa UK, 2006, chapter 5.

Подходящими загустителями являются полисахариды (например, ксантановая камедь, карбоксиметилцеллюлоза), неорганические глины (органически модифицированные или немодифицированные), поликарбоксилаты и силикаты.

Подходящими бактерицидами являются бронопол и производные изотиазолинона, такие как алкилизотиазолиноны и бензизотиазолиноны.

Подходящими противоспенивающими агентами являются силиконы, длинноцепочечные спирты и соли жирных кислот.

Данное изобретение также относится к способу получения композиции, включающему этапы контактирования воды, пендиметалина, тетраметилсилилен диизоцианата и полиамина. Контактное взаимодействие может быть выполнено смешиванием компонентов, например, при температурах от 20 до 100°C.

Данное изобретение, более того, относится к способу борьбы с ростом нежелательных растений, в котором композиция согласно изобретению дает возможность действовать на почву и/или на нежелательные растения и/или на культурные растения и/или на их среду существования.

Примерами подходящих культурных растений являются злаковые, например пшеница, рожь, ячмень, тритикале, овес или рис; свекла, например сахарная или кормовая свекла; семечковые плоды, косточковые плоды и ягоды, например яблоки, груши, сливы, персики, миндаль, вишни, клубника, малина, смородина или крыжовник; бобовые, например бобы, фасоль, горох, люцерна или соя; масличные культуры, например масличный рапс, горчица, маслины, подсолнечник, кокос, какао, клещевина, масличная пальма, арахис или соя; тыквенные, например тыквы/кабачок, огурцы или дыни; лубяные культуры, например хлопок, лен, конопля или джут; цитрусовые, например апельсины, лимоны, грейпфрут или мандарины; овощи, например шпинат, салат, спаржа, капуста, морковь, лук, помидоры, картофель, тыква/кабачок или острые перцы; растения семейства лавровых, например авокадо, корица или камфора; энергетические культуры и промышленные кормовые культуры, например кукуруза, соя, пшеница, масличный рапс, сахарный тростник или масличная пальма; кукуруза; табак; орехи; кофе; чай; бананы; виноград (столовый виноград и виноград для виноделия); хмель; трава, например дерн; сладкий лист (*Stevia rebaudiana*); каучуконосные растения и лесные растения, например цветы, кустарники, листвен-

ные деревья и хвойные деревья, и материал размножения растений, например посевной материал, и собранный урожай, произведенный этими растениями.

Термин "культурные растения" также включает такие растения, которые были модифицированы путем скрещивания, мутагенеза или рекомбинантными методами, включая биотехнологические сельскохозяйственные продукты, которые представлены на рынке или находятся в процессе развития. Генетически модифицированными растениями являются растения, генетический материал которых был модифицирован способом, который не происходит при естественных условиях путем гибридизации, мутаций или природной рекомбинации (т.е. рекомбинации генетического материала). Здесь, один или несколько генов, как правило, будут интегрированы в генетический материал растения для того, чтобы улучшить свойства растения. Такие рекомбинантные модификации также включают посттрансляционные модификации белков, олиго- или полипептидов, например, с помощью гликозилирования или связующих полимеров, таких как, например, пренилированные, ацелированные или фарнезилированные группы или ПЭГ группы.

Обычно пользователь наносит композицию согласно изобретению из предварительно дозирующего устройства, ранцевого опрыскивателя, распыляющего бака, распыляющего самолета или оросительной системой. Обычно агрохимическую композицию составляют из воды, буферного раствора и/или дополнительных вспомогательных веществ до желательной концентрации для нанесения и таким образом получают готовую к применению распылительную жидкость или агрохимическую композицию согласно изобретению. Обычно наносят 20-2000 л, предпочтительно 50-400 л готовой к применению жидкости на 1 га сельскохозяйственно пригодной площади.

Различные типы масел, смачивателей, адъювантов, удобрения или микронутриентов и дополнительных пестицидов (например, гербицидов, инсектицидов, фунгицидов, регуляторов роста, сафенеров) могут быть добавлены к агрохимическим композициям, включающим их, в виде предварительно приготовленной смеси или в подходящих случаях только немедленно перед применением (баковая смесь). Эти добавки могут быть перемешаны с композициями согласно изобретению в массовом соотношении от 1:100 до 100:1, предпочтительно от 1:10 до 10:1.

Если применение осуществляют для защиты растений, наносимые количества активных веществ составляют, в зависимости от вида желательного эффекта, от 0,001 до 2 кг/га, предпочтительно от 0,005 до 2 кг/га, более предпочтительно от 0,05 до 0,9 кг/га, в особенности от 0,1 до 0,75 кг/га. В обработке материалов размножения растений, таких как посевной материал, например, путем припудривания, покрытия или замачивания посевного материала, как правило, необходимы количества активного вещества от 0,1 до 1000 г, предпочтительно от 1 до 1000 г, более предпочтительно от 1 до 100 г и наиболее предпочтительно от 5 до 100 г на 100 кг материала размножения растений (предпочтительно посевного материала).

Данное изобретение имеет различные преимущества. Композиция устойчива во время хранения в течение длительного времени, например, даже в широком температурном диапазоне; композиция может быть нанесена после разбавления водой без засорения распылительных форсунок; композиция устойчива после разбавления водой; композиция может быть смешана с различными другими продуктами защиты растений; присутствует уменьшенное окрашивание оборудования, фермеров или культур, вызванное цветным пениметалином; снижена летучесть пениметалина; снижена УФ-чувствительность; пениметалин является более устойчивым после нанесения на культуры.

Примеры, приведенные ниже, дают дополнительную иллюстрацию изобретения, которое, тем не менее, не ограничивается этими примерами.

Примеры

TMXDI: Тетраметил-м-ксилилен диизоцианат, CAS 2778-42-9.

TEPA: Тетраэтиленпентаамин.

Добавка А: Натриевая соль конденсата нафталинсульфоната.

Лигносульфат: Натриевая соль лигносульфоната в пересчете на крафт-лигнин, молекулярная масса около 3000 г/моль, водорастворимый, CAS 68512-34-5.

Пример 1.

К водной фазе (содержащей лигносульфонат, гептагидрат сульфата магния) добавляли масляную фазу, содержащую пестицид, и TMXDI при 65°C и эмульгировали, применяя оборудование с высоким усилием сдвига. После эмульгации эмульгирующий прибор меняли на мешалку с низким усилием сдвига и добавляли тетраэтиленпентаамин (TEPA). Впоследствии дисперсию равномерно перемешивали в течение 30-60 мин при 60°C. При перемешивании конечный водный раствор, содержащий добавку А, ксантановую камедь, силиконовый пеногаситель и биоцид, добавляли к дисперсии капсул и pH корректировали до 6-8 путем добавления уксусной кислоты. Средний размер микрокапсул составлял 7,4 мкм.

Таблица 1

	Количество [г/л]
Пендиметалин	455
ТМХДИ	14,7
ТЕРА	5,92
Лигносульфонат	11
Добавка А	4
Сульфат магния	100
Ксантановая камедь	0,4
Силиконовый пеногаситель	0,6
Биоцид	2
Вода	Дов. 1,0 л

Пример 2.

Микрокапсулы получают, как в примере 1. Количество компонентов перечислено в табл. 2. Средний размер микрокапсул составлял 8,0 мкм.

Таблица 2

	Количество [г/л]
Пендиметалин	455
ТМХДИ	14,7
ТЕРА	5,92
Лигносульфонат	11
Добавка А	5
1,2 пропиленгликоль	70
Ксантановая камедь	2,5
Силиконовый пеногаситель	5
Биоцид	2
Вода	Дов. 1,0 л

Пример 3.

Испытание на засорение и окрашивание применяли, чтобы исследовать, может ли препарат микрокапсул при последующем разбавлении водой до подходящей для распыления концентрации, быть применен в стандартных распылителях без засорения фильтров и окрашивания распылительной машины или распыляющих форсунок.

Сравнительный пример 1 получали согласно примеру 1, но вместо 5,92 г ТЕРА (тетраэтиленпентамин) применяли 5,8 г гексаметилендиамина.

Препарат примера 1 или сравнительного примера 1 разбавляли жесткой водой (СIPAC D), чтобы получить 1000 мл суспензии микрокапсул, содержащей мас.% препарата примера 1 или сравнительного примера 1. Эту суспензию микрокапсул прокручивали в течение 8 ч через картридж с металлическим ситом (150 мкм). Во время теста температура оставалась постоянной около 10°C для того, чтобы имитировать холодную колодезную воду.

После этого металлическое сито визуально изучали на наличие остатков. Когда применяли пример 1, обнаружили только незначительный остаток. Когда применяли сравнительный Пример 1, засорились явно большие количества оранжевого липкого остатка и окрасили фильтр уже после 2 ч. Испытание не могли продолжать, и оборудование нужно было очистить.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Гербицидная композиция, включающая микрокапсулы, которые включают полимочевинную оболочку и ядро, при этом ядро содержит пендиметалин и оболочка содержит продукт полимеризации:

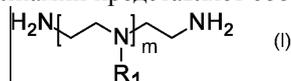
а) тетраметилсилилен диизоцианата и

б) полиамина по меньшей мере с тремя аминогруппами,

где продукт полимеризации содержит меньше чем 5 мас.% дополнительных изоцианатных мономеров в полимеризованной форме в пересчете на массу тетраметилсилилен диизоцианата.

2. Композиция по п.1, где продукт полимеризации в значительной степени не содержит дополнительных изоцианатных мономеров в полимеризованной форме.

3. Композиция по п.1 или 2, где полиамин представляет собой соединение формулы (I)

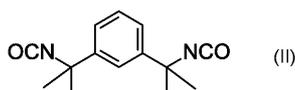


где m означает целое число от 1 до 8;

R₁ означает H или метил.

4. Композиция по п.3, где m означает целое число от 2 до 5 и R₁ означает H.

5. Композиция по любому из пп.1-4, где тетраметилсилилен диизоцианат представляет собой соединение формулы (II)



6. Композиция по любому из пп.1-5, где массовое соотношение ядра к полимочевинной оболочке находится в диапазоне от 50:1 до 5:1, предпочтительно от 40:1 до 10:1, особенно предпочтительно от 30:1 до 15:1.

7. Композиция по любому из пп.1-6, где молярное соотношение тетраметилсилилен диизоцианата к полиамину находится в диапазоне от 0,8:1 до 1:1,5.

8. Композиция по любому из пп.1-7, где полимочевинная оболочка содержит по меньшей мере 55 мас.% тетраметилсилилен диизоцианата.

9. Композиция по любому из пп.1-8, где полимочевинная оболочка содержит до 45 мас.% полиамина.

10. Композиция по любому из пп.1-9, которая представляет собой водную композицию, где водная фаза содержит лигносульфонат.

11. Композиция по п.10, где лигносульфонат имеет молекулярную массу до 10000 г/моль.

12. Композиция по п.10 или 11, которая содержит 0,3-3,0 мас.% лигносульфоната.

13. Композиция по любому из пп.1-12, где ядро содержит меньше чем 1 мас.% не смешивающегося с водой органического растворителя.

14. Композиция по любому из пп.1-12, где ядро содержит меньше чем 0,5 мас.% не смешивающегося с водой органического растворителя.

15. Способ получения композиции по любому из пп.1-14, включающий этапы контактирования воды, пендиметалина, тетраметилсилилен диизоцианата и полиамина.

16. Способ борьбы с ростом нежелательных растений, в котором обеспечивают действие композиции по любому из пп.1-14 на почву и/или на нежелательные растения и/или на культурные растения и/или на их среду существования.

