

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035541**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.07.01

(21) Номер заявки
201890088

(22) Дата подачи заявки
2016.05.10

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

(54) **ПЕСТИЦИДНЫЕ МИКРОКАПСУЛЫ С ОБОЛОЧКОЙ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ ИЗ ТЕТРАМЕТИЛКСИЛИЛЕН ДИИЗОЦИАНАТА, ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКОГО ДИИЗОЦИАНАТА И АЛИФАТИЧЕСКОГО ДИАМИНА**

(31) **15172815.1**

(32) **2015.06.19**

(33) **EP**

(43) **2018.05.31**

(86) **PCT/EP2016/060397**

(87) **WO 2016/202500 2016.12.22**

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

(56) US-A1-2003119675
US-A-5925595
US-A1-2012245027

(72) Изобретатель:
**Кольб Клаус, Грегори Вольфганг,
Штайнбрэннер Ульрих, Парра-Рападо
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) Настоящее изобретение относится к пестицидной водной композиции, включающей микрокапсулы, которые включают полимочевинную оболочку и ядро, при этом ядро содержит пестицид, который имеет растворимость в воде до 10 г/л при 20°C, а оболочка содержит продукт полимеризации тетраметилксилилен диизоцианата, циклоалифатического диизоцианата и алифатического диамина формулы $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$, в которой n означает целое число от 2 до 8, и где массовое соотношение тетраметилксилилен диизоцианата к циклоалифатическому диизоцианату находится в диапазоне от 25:1 до 2:1, а также к способу получения этой композиции, которая может быть успешно использована для борьбы с фитопатогенными грибами, и/или нежелательным ростом растений, и/или нежелательным нападением насекомых или клещей, и/или для регулирования роста растений в соответствии со свойствами используемого в композиции пестицида.

035541 B1

035541 B1

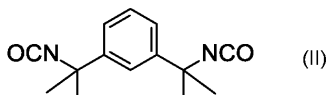
Настоящее изобретение относится к композиции, включающей микрокапсулы, которые включают полимочевинную оболочку и ядро, при этом ядро содержит нерастворимый в воде пестицид и оболочка содержит продукт полимеризации тетраметилсилилен диизоцианата, циклоалифатического диизоцианата и алифатического диамина; к способу получения композиции, включающей этапы контактирования воды, пестицида, тетраметилсилилен диизоцианата, циклоалифатического диизоцианата и алифатического диамина; и к способу борьбы с фитопатогенными грибами, и/или нежелательным ростом растений, и/или нежелательным нападением насекомых или клещей, и/или для регулирования роста растений, в котором обеспечивают действие композиции на соответствующих вредителей, их среду существования или культурные растения, которые защищают от соответствующего вредителя, на почву, и/или на нежелательные растения, и/или на культурные растения, и/или на их среду существования. Данное изобретение содержит комбинации предпочтительных признаков с другими предпочтительными признаками.

Агрохимические микрокапсулы, которые содержат полимочевинную оболочку и пестицидное ядро, известны, но все еще требуют некоторого улучшения. US 2003/119675 раскрывает суспензию микрокапсул, включающую А) микрокапсулы, оболочка которых сделана из смесей толуилен диизоцианата и метиленис-(циклогексил-4-изоцианата) с одним диаминном и/или полиамином, с ядром, содержащим твердый пестицид, жидкий алифатический углеводород и растворимый в масле полимерный диспергирующий агент, и В) водную фазу, которая может содержать добавки и дополнительные пестициды в неинкапсулированной форме. US 5925595 раскрывает микрокапсулу со (а) стенкой капсулы, изготовленной из (i) триизоцианата, который является аддуктом линейных алифатических изоцианатов; (ii) алифатического диизоцианата, который содержит циклоалифатический или ароматический кольцевой фрагмент молекулы, и (iii) полиамина; и (b) ядром, включающим два разных химических вещества ядра. US 2012/245027 раскрывает композицию, включающую микрокапсулы, содержащие микроинкапсулированные материалы (например, пестицид), имеющие низкую растворимость в воде, в которых стенка микрокапсул формируется с помощью реакции межфазной полимеризации ароматического изоцианата, алифатического изоцианата и производного ацетиленкарбамида.

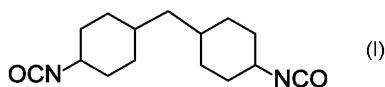
Задачи решены при помощи композиции, включающей микрокапсулы, которые включают полимочевинную оболочку и ядро, где ядро включает нерастворимый в воде пестицид и оболочка включает продукт полимеризации

- a) тетраметилсилилен диизоцианата,
- b) циклоалифатического диизоцианата и
- c) алифатического диамина.

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



Подходящими циклоалифатическими диизоцианатами являются 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометил-циклогексан (изофорон диизоцианат, IPDI), 1,4- и/или 1,3-бис(изоцианатометил)циклогексан (HMDI), циклогексан-1,4-диизоцианат, 1-метил-2,6-циклогексан диизоцианат, 1-метил-2,4-циклогексан диизоцианат, 2,2'-дициклогексилметан диизоцианат, 2,4'-дициклогексилметан диизоцианат или 4,4'-дициклогексилметан диизоцианат. Предпочтительно циклоалифатическим диизоцианатом является 4,4'-дициклогексилметан диизоцианат, который соответствует соединению формулы (I)



Подходящий алифатический диамин представляет собой формулу $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$, в которой n означает целое число от 2 до 8 (предпочтительно 4-6). Примерами таких диаминов являются этилендиамин, пропилен-1,3-диамин, тетраметилендиамин, пентаметилендиамин и гексаметилендиамин.

Предпочтительным алифатическим диаминном является гексаметилендиамин.

Массовое соотношение тетраметилсилилен диизоцианата к циклоалифатическому диизоцианату (например, соединение формулы (I)) обычно находится в диапазоне от 25:1 до 2:1, предпочтительно от 15:1 до 4:1 и в особенности от 12:1 до 7:1.

Полимочевинная оболочка обычно содержит по меньшей мере 35, предпочтительно по меньшей мере 45 и в особенности по меньшей мере 55 мас.% тетраметилсилилен диизоцианата. Полимочевинная оболочка обычно содержит 35-85, предпочтительно 45-80 и в особенности 55-75 мас.% тетраметилсилилен диизоцианата. Мас.% тетраметилсилилен диизоцианата в полимочевинной оболочке может относиться к общему количеству мономеров.

Полимочевинная оболочка обычно содержит до 50, предпочтительно до 40 и в особенности до 35 мас.% циклоалифатического диизоцианата (например, соединения формулы (I)). Полимочевинная

оболочка обычно содержит 1-30, предпочтительно 2-20 и в особенности 4-12 мас.% циклоалифатического диизоцианата (например, соединения формулы (I)). Мас.% циклоалифатического диизоцианата в полимочевинной оболочке может относиться к общему количеству мономеров.

Полимочевинная оболочка обычно содержит до 50, предпочтительно до 35 и в особенности до 30 мас.% алифатического диамина (например, формулы $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$, в которой n означает целое число от 2 до 8). Полимочевинная оболочка обычно содержит 1-50, 1-30, предпочтительно 2-20 или 15-35 и в особенности 25-35 мас.% алифатического диамина (например, формулы $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$, в которой n означает целое число от 2 до 8). Мас.% алифатического диамина в полимочевинной оболочке может относиться к общему количеству мономеров.

Полимочевинная оболочка может содержать дополнительные полиизоцианаты, которые имеют по меньшей мере две изоцианатные группы и которые отличаются от тетраметилсилилен диизоцианата и от циклоалифатического диизоцианата. Обычно полимочевинная оболочка содержит до 10, предпочтительно до 5 и в особенности до 1 мас.% дополнительных полиизоцианатов. Мас.% дополнительных полиизоцианатов в полимочевинной оболочке может относиться к общему количеству мономеров.

Полимочевинная оболочка может содержать дополнительные полиамины, которые имеют по меньшей мере две аминогруппы и которые отличаются от алифатического диамина. Обычно, полимочевинная оболочка содержит до 10, предпочтительно до 5 и в особенности до 1 мас.% дополнительных полиаминов. Мас.% дополнительных полиаминов в полимочевинной оболочке может относиться к общему количеству мономеров.

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 количества пестицида, и необязательно не смешивающегося с водой органического растворителя, и необязательно дополнительных растворителей. Масса полимочевинной оболочки может быть пересчитана на количества тетраметилсилилен диизоцианата, циклоалифатического диизоцианата, алифатического диамина и необязательно дополнительных полиизоцианатов и дополнительных полиаминов.

В предпочтительной форме полимочевинная оболочка включает 35-85 мас.% тетраметилсилилен диизоцианата, 1-30 мас.% циклоалифатического диизоцианата (например, соединения формулы (I)), 1-30 мас.% алифатического диамина (например, формулы $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$, в которой n означает целое число от 2 до 8), до 10 мас.% дополнительных полиизоцианатов, до 10 мас.% дополнительных полиаминов, и массовое соотношение тетраметилсилилен диизоцианата к циклоалифатическому диизоцианату (например, соединению формулы (I)) находится в диапазоне от 25:1 до 2:1, и массовое соотношение ядра к полимочевинной оболочке находится в диапазоне от 50:1 до 5:1.

В другой предпочтительной форме полимочевинная оболочка включает 45-80 мас.% тетраметилсилилен диизоцианата, 2-20 мас.% циклоалифатического диизоцианата (например, соединения формулы (I)), 15-35 мас.% алифатического диамина (например, формулы $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$, в которой n означает целое число от 2 до 8), до 5 мас.% дополнительных полиизоцианатов, до 5 мас.% дополнительных полиаминов, и массовое соотношение тетраметилсилилен диизоцианата к циклоалифатическому диизоцианату (например, соединению формулы (I)) находится в диапазоне от 15:1 до 4:1, и массовое соотношение ядра к полимочевинной оболочке находится в диапазоне от 40:1 до 10:1.

В другой предпочтительной форме полимочевинная оболочка включает 55-75 мас.% тетраметилсилилен диизоцианата, 4-12 мас.% циклоалифатического диизоцианата (например, соединения формулы (I)), 25-35 мас.% алифатического диамина (например, формулы $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$, в которой n означает целое число от 4 до 8), до 1 мас.% дополнительных полиизоцианатов, до 1 мас.% дополнительных полиаминов, и массовое соотношение тетраметилсилилен диизоцианата к циклоалифатическому диизоцианату (например, соединения формулы (I)) составляет от 12:1 до 7:1, 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 пестицидные соединения, 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, более предпочтительно 1-15 и особенно 2-10 мкм.

Ядро микрокапсулы может содержать органический растворитель, не смешивающийся с водой. Подходящими примерами органических растворителей, не смешивающийся с водой, являются углеводородные растворители, такие как алифатические, циклические и ароматические углеводоро-

ды (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 C_{1-10} -алкильный сложный эфир $C_{10-C_{22}}$ -жирной кислоты; или

металльные- или этильные сложные эфиры растительных масел, такие как металлический сложный эфир рапсового масла или металлический сложный эфир кукурузного масла;

частично омыленные жиры и масла;

канифоли и канифольные масла.

Также подходят смеси вышеупомянутых органических растворителей, не смешивающихся с водой. Органический растворитель, не смешивающийся с водой, обычно является коммерчески доступным, таким 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 и в особенности выше 180°C.

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

Ядро микрокапсул может содержать дополнительные растворители, например, до 30, предпочтительно до 15 мас.% в пересчете на общее количество всех растворителей в ядре.

Ядро микрокапсулы может содержать по меньшей мере 90, предпочтительно по меньшей мере 95 и в особенности по меньшей мере 99 мас.% суммы пестицида, необязательно несмешивающегося с водой органического растворителя и необязательно дополнительного растворителя. В другой форме ядро микрокапсулы может состоять из пестицида, необязательно несмешивающегося с водой органического растворителя, и необязательно дополнительного растворителя.

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

Композиция может представлять собой водную композицию, которая может содержать водную фазу (например, непрерывную водную фазу). Водная композиция может содержать по меньшей мере 10, предпочтительно по меньшей мере 25 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 амониевые 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 сульфатированы для получения лигносульфоната.

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

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

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

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, диацилгидра-

зинов, акарицидов МЕТІ и инсектицидов, таких как хлорпикрин, пиметрозин, флониламид, клофентезин, гекситазокс, этоксазол, диафентиурон, пропаргит, тетрадифон, хлорофенапир, DNOC, бупрофезин, цитромазин, амитраз, гидраметилнон, ацехиноцил, флаукрипирим, ротенон или их производные. Подходящими гербицидами являются гербициды из классов ацетамидов, амидов, арилоксиеноксипропионат, бензамидов, бензофурана, бензойных кислот, бензотиадиазинонов, биридилиума, 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, фосфордитиоатов, фталаматов, пиразолов, пиридазинонов, пиридинов, пиридинкарбоновых кислот, пиридинкарбоксамидов, пиримидиндионов, пиримидинил(тио)бензоатов, хинолинкарбоновых кислот, семикарбазонов, сульфониламинокарбонилтриазилинонов, сульфонилмочевин, тетразолинонов, триадиазолов, тиокарбаматов, триазинов, триазинонов, триазолов, триазилинонов, триазолкарбоксамидов, триазолпиримидинов, трикетонов, урацилов, мочевины. Предпочтительно пестицид представляет собой гербицид, такой как пендиметалин.

Пестицид является нерастворимым в воде. Пестицид может иметь растворимость в воде до 10, предпочтительно до 1 и в особенности до 0,5 г/л при 20°C.

Пестицид может быть жидким или твердым при 20°C, где жидкая форма является предпочтительной. В одной форме пестицид имеет точку плавления от 0 до 120°C, предпочтительно от 20 до 90 и в особенности от 35 до 70°C.

Ядро обычно включает пестицид в жидкой форме (например, когда ядро не содержит несмешивающегося с водой органического растворителя или когда ядро содержит пестицид) или растворенный в несмешивающемся с водой органическом растворителе. Предпочтительно ядро включает пестицид в жидкой форме (например, когда ядро не содержит несмешивающегося с водой органического растворителя или когда ядро содержит пестицид).

Композиция (например, водная композиция) обычно содержит по меньшей мере 1 мас.% инкапсулированного пестицида, предпочтительно по меньшей мере 3 и в особенности по меньшей мере 10 мас.%.

Композиция может содержать неинкапсулированный пестицид. 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 и в особенности по меньшей мере 10 мас.%.

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, предпочтительно от 2 до 150 и особенно от 10 до 130 г/л. Водорастворимость соли означает растворимость в воде по меньшей мере 50, в особенности по меньшей мере 100 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, предпочтительно от 10 до 150 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, смачивающие агенты, адъюванты, солюбилизаторы, вещества, способствующие проникновению, защитные коллоиды, добавки, повышающие адгезию, загустители, смачиватели, репелленты, аттрактанты, стимуляторы поедания, добавки, улучшающие сочетаемость, бактерициды, противовспенивающие вещества, вещества, понижающие температуру замерзания, 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, уважителя,

вещества, способствующего проникновению, защитного коллоида или адьюванта. Примеры сурфактантов 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 амониевые сульфонаты, сульфаты, фосфаты, карбоксилаты и их смеси. Примерами сульфонатов являются алкиларилсульфонаты, дифенилсульфонаты, альфа-олефин сульфонаты, сульфонаты жирных кислот и масел, сульфонаты этоксилированных алкилфенолов, сульфонаты алкоксилированных арилфенолов, сульфонаты конденсированных нафталинов, сульфонаты додецил- и тридецилбензолов, сульфонаты 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 противопенивающими веществами являются силиконы, длинноцепочечные спирты и соли жирных кислот.

Подходящими веществами, понижающими температуру замерзания, являются мочевины, этиленгликоль, пропиленгликоль, глицерин или формиат калия.

Данное изобретение также относится к способу получения композиции, включающей этапы контактирования воды, пестицида, тетраметилсилилен диизоцианата, циклоалифатического диизоцианата и алифатического диамина. Контактное взаимодействие может быть осуществлено путем смешивания компонентов, например при температуре от 20 до 100°C.

Данное изобретение, кроме этого, относится к способу борьбы с фитопатогенными грибами, и/или нежелательным ростом растений, и/или нежелательным нападением насекомых или клещей, и/или для регулирования роста растений, в котором обеспечивают действие композиции согласно изобретению на соответствующих вредителей, их среду существования или культурные растения, которые защищают от соответствующего вредителя, 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; масляные культуры, например масличный рапс, горчица, маслины, подсолнечник, кокос, какао, клещевина, масляная пальма, арахис или соя; тыквенные, например тыквы/кабачок, огурцы или дыни; лубяные культуры, на-

пример 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, лиственные 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 (то есть 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, ацетилированные, 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, получаю готовую к применению распылительную жидкость или агрохимическую композицию согласно изобретению. Обычно наносят 20-2000 л, предпочтительно 50-400 л готовой к применению жидкости на гектар сельскохозяйственно пригодной площади.

Различные типы масел, смачивателей, адъювантов, удобрений 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, более предпочтительно от 0,05 до 0,9, 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, более предпочтительно от 1 до 100 и наиболее предпочтительно от 5 до 100 г/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 цветными пестицидами; снижена летучесть пестицида; снижена УФ чувствительность; пестицид 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.

Циклический диизоцианат: бис(4-изоцианатоциклогексил)метан (соединение формулы (I)).

Добавка А: натриевая соль конденсата нафталинсульфоната.

Добавка В: гидрофобно модифицированный полиакрилат, анионный полимерный диспергатор, порошок, молекулярная масса 1-20 кДа, рН 7-8.5 (1 мас.% в воде).

Лигносульфонат: 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, TMXDI и циклический диизоцианат, при 65°C и эмульгировали, применяя оборудование с высоким усилием сдвига. После эмульгации эмульгирующий прибор поменяли на мешалку с низким усилием сдвига и добавляли гексаметилен диамин.). Впоследствии дисперсию равно-

мерно 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 рН корректировали до рН 6-8 путем добавления уксусной кислоты. Средний размер микрокапсул составлял 6,5 мкм.

Таблица 1

	Количество [г/л]
Пендиметалин	455
TMXDI	15,05
Циклический Диизоцианат	1,67
Гексаметилен диамин	6,6
Лигносульфонат	12,5
Добавка А	4,7
Сульфат магния	114
Ксантановая камедь	0,45
Силиконовый пеногаситель	0,6
Биоцид	2
Вода	Дов. 1,0 л

Пример 2.

Микрокапсулы получали как в примере 1. Количества компонентов перечислены в табл. 2. Средний размер микрокапсул составлял 7 мкм.

Таблица 2

	Количество [г/л]
Пендиметалин	455
TMXDI	15,05
Циклический Диизоцианат	1,67
Гексаметилен диамин	6,6
Лигносульфонат	12,5
Добавка А	5
1,2-Пропиленгликоль	70
Ксантановая камедь	2,5
Силиконовый пеногаситель	5
Биоцид	2
Вода	Дов. 1,0 л

Пример 3.

Микрокапсулы получали как в примере 1. Количества компонентов перечислены в табл. 3. Средний размер микрокапсул составлял 6,9 мкм.

Таблица 3

	Количество [г/л]
Пендиметалин	455
TMXDI	15,05
Циклический Диизоцианат	1,67
Гексаметилен диамин	6,6
Лигносульфонат	12,5
Добавка В	5
Сульфат магния	114
Ксантановая камедь	0,45
Силиконовый пеногаситель	0,6
Биоциде	2
Вода	Дов. 1,0 л

Пример 4.

Примеры микрокапсул, полученных в примерах 1, 2 и 3, в следующей процедуре, как описано в примере 1, подвергали испытанию на устойчивость к разбавлению и на засорение распылительных форсунок. Образцы разбавляли водой, чтобы получить смесь для распылительного бака, подходящую для скорости нанесения 3 л/га продукта с 200 л/га воды. Смесь для распылительного бака прокручивали в циркуляционном контуре насоса перед металлическим ситом (150 мкм). После 1, 2, 2,5 и 4 ч циркуляционный контур наполняли вновь свежей смесью для распылительного бака. Потом прокручивание оставляли на всю ночь и оставляли при комнатной температуре. На следующий день циркуляционный контур наполняли вновь и прокручивали в течение еще часа. В конце циркуляционный контур разгружали и оценивали остатки на ситах. Наблюдали незначительные количества оранжевого остатка, который не засорял сито.

Таким образом, это продемонстрировало, что композиции примеров 1, 2 и 3 могут быть применены после разбавления водой без засорения распылительных форсунок и что композиция является устойчивой после разбавления водой.

Пример 5 (сравнительный).

Сравнительные микрокапсулы получали следующей процедурой, как описано в примере 1. Количества компонентов перечислены в табл. 4. В основном этот сравнительный пример идентичен композиции примера 1, но не содержит циклический диизоцианат.

Образец микрокапсул, полученных в примере 5, подвергали испытаниям на устойчивость к разбавлению и на засорение распылительных форсунок, как описано в примере 4. После первых 2 ч металлическое сито в циркуляционном контуре насоса засорилось из-за больших количеств оранжевого остатка. Прокручивание невозможно было продолжать.

Таким образом, это демонстрирует, что сравнительная композиция не может быть нанесена после разбавления водой из-за засорения распылительных форсунок и что сравнительная композиция не является устойчивой после разбавления водой.

Таблица 4

	Количество [г/л]
Пендиметалин	455
TMXDI	15
Циклический Диизоцианат	---
Гексаметилен диамин	6
Лигносульфат	11
Добавка А	4
Сульфат магния	100
Ксантановая камедь	0,4
Силиконовый пеногаситель	0,5
Биоцид	2
Вода	Дов. 1,0 л

Пример 6 (сравнительный).

Микрокапсулы получали следующей процедурой, как описано в примере 1, получая в результате похожие по среднему размеру микрокапсулы. Количества компонентов перечислены в табл. 5.

Для сравнения состав в табл. 5 модифицировали путем замены на мольной основе TMXDI коммерчески доступной смесью изомеров 2,4- и 2,6-толуол диизоцианата (TDI). Попытки достичь инкапсулирования способом, описанным в примере 1, потерпели неудачу. После добавления гексаметилен диаминна вязкость полученного в результате водного раствора увеличивается, и получают вязкую пульпу, содержащую микрокапсулы среднего размера, а также большие количества полимерных частиц. Пульпу невозможно было дополнительно обработать, и ее забраковали.

Таблица 5

	Количество [г/л]
Пендиметалин	455
TMXDI	15,05
Циклический Диизоцианат	1,67
Гексаметилен диамин	6,6
Лигносульфат	15
Добавка А	12
Добавка В	15
Сульфат магния	120
Ксантановая камедь	0,45
Силиконовый пеногаситель	1
Биоцид	2
Вода	Дов. 1,0 л

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Пестицидная водная композиция, включающая микрокапсулы, которые включают полимочевинную оболочку и ядро, при этом ядро содержит пестицид, а оболочка содержит продукт полимеризации

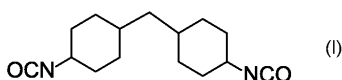
- а) тетраметилсилилен диизоцианата,
- б) циклоалифатического диизоцианата и

с) алифатического диамина, который представляет собой соединение формулы $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$, в которой n означает целое число от 2 до 8,

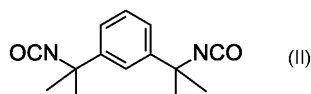
где массовое соотношение тетраметилсилилен диизоцианата к циклоалифатическому диизоцианату находится в диапазоне от 25:1 до 2:1 и

где пестицид имеет растворимость в воде до 10 г/л при 20°C.

2. Композиция по п.1, где циклоалифатический диизоцианат представляет собой соединение формулы (I)



3. Композиция по п.1 или 2, где тетраметилсилилен диизоцианат представляет собой соединение формулы (II)



4. Композиция по любому из пп.1-3, где алифатический диамин представляет собой соединение формулы $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$, в которой n означает целое число от 4 до 6.

5. Композиция по любому из пп.1-3, 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.

6. Композиция по любому из пп.1-3, где массовое соотношение тетраметилсилилен диизоцианата к циклоалифатическому диизоцианату находится в диапазоне от 15:1 до 4:1, предпочтительно от 12:1 до 7:1.

7. Композиция по любому из пп.1-3, где полимочевинная оболочка включает по меньшей мере 45 мас.% тетраметилсилилен диизоцианата.

8. Композиция по любому из пп.1-3, где полимочевинная оболочка включает до 20 мас.% циклоалифатического диизоцианата.

9. Композиция по любому из пп.1-3, где полимочевинная оболочка включает до 10 мас.% дополнительных полиизоцианатов, которые имеют по меньшей мере две изоцианатные группы и которые отличаются от тетраметилсилилен диизоцианата и от циклоалифатического диизоцианата.

10. Композиция по любому из пп.1-3, где полимочевинная оболочка включает до 10 мас.% дополнительных полиаминов, которые имеют по меньшей мере две аминогруппы и которые отличаются от алифатического диамина.

11. Композиция по любому из пп.1-3, где водная фаза включает лигносульфонат.

12. Композиция по п.11, где композиция включает 0,3-3,0 мас.% лигносульфоната.

13. Композиция по любому из пп.1-3, где ядро дополнительно включает несмешивающийся с водой органический растворитель.

14. Способ получения композиции по любому из пп.1-10, который включает этапы контактирования воды, пестицида, тетраметилсилилен диизоцианата, циклоалифатического диизоцианата и алифатического диамина путем смешивания указанных компонентов при температуре от 20 до 100°C.

