

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 037839

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.05.26

(21) Номер заявки
201700209

(22) Дата подачи заявки
2015.11.11

(51) Int. Cl. A01N 25/18 (2006.01)
A01N 37/02 (2006.01)
A01N 25/26 (2006.01)
A01P 17/00 (2006.01)
A01P 19/00 (2006.01)

(54) ЧАСТИЦЫ ДЛЯ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ АКТИВНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ

(31) 14192683.2

(32) 2014.11.11

(33) EP

(43) 2018.01.31

(86) PCT/EP2015/076354

(87) WO 2016/075205 2016.05.19

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЛИТХОС КРОП ПРОТЕКТ ГМБХ
(AT)

(72) Изобретатель:
Раметштайнер Карл (AT)

(74) Представитель:
Маркин Д.Н. (RU)

(56) WO-A1-9733472
EP-A1-0804877
US-A1-2006073180
WO-A1-0205641
EP-A1-2781156
US-A-6132749
EP-A1-0131783
US-A-4170631

(57) Изобретение относится к частицам (1) с управляемым высвобождением по меньшей мере одного феромона, причем а) частица (1) имеет ядро (2), которое окружено одним или несколькими слоями (4, 6), и б) ядро (2) и по меньшей мере один слой (4, 6), окружающий ядро (2), содержат по меньшей мере один феромон, который будет высвобождаться, при этом ядро (2) и/или по меньшей мере один слой (4, 6), окружающий ядро (2), содержат подложку для связывания или для поглощения по меньшей мере одного феромона, который будет высвобождаться, в котором подложка содержит цеолит и способна дозировать поглощенный феромон замедленным образом.

B1

037839

037839

B1

Это изобретение относится к частицам с контролируемым высвобождением ингредиента для защиты растений, в частности феромона.

Средства для защиты растений должны соответствовать большому разнообразию требований. С одной стороны, активные ингредиенты, содержащиеся в продуктах для защиты растений, должны быть способны бороться с вредителями растений настолько эффективно, насколько это возможно, с другой стороны, эти активные ингредиенты должны иметь самый мягкий из возможных или вообще не иметь побочных эффектов. Другим требованием является то, что продукты для защиты растений должны соответствовать их эффективному периоду. Эффективный период примененного продукта для защиты растений имеет непосредственное влияние на привлеченные рабочие усилия и, таким образом, на стоимость защиты растений. Поэтому желательно применять продукты для защиты растений, которые имеют длительный период высвобождения содержащегося в них активного ингредиента для защиты растений.

Продукты для защиты растений в основном разбрасывают на площадях сельскохозяйственных угодий с помощью способа распыления. Это относится и к препаратам, которые применяют на растениях, которые будут культивировать сами себя, и к продуктам, которые должны развивать свой эффект в почве или над ней. Кроме того, продукты для защиты растений могут быть применены с помощью способа полива, но это требует большого количества жидкости и активного ингредиента. Такие способы расширения функциональности также имеют тот недостаток, что активные ингредиенты входят в более глубокие слои почвы, таким образом, что растение, которое должно быть защищено, может только неадекватно обеспечиваться активным ингредиентом и загрязняются подземные воды. Кроме того, применение этих способов, в которых активный ингредиент сравнительно быстро вымывают из обработанных областей почвы, приводит только к краткосрочному эффекту продукта для защиты растений.

Способ дезориентации с помощью феромона часто применяется в борьбе с вредителями для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур и для того, чтобы удерживать их подальше от растений.

Феромоны являются очень специфическими половыми аттрактантами, которые, как правило, действуют на один пол, в редких случаях, и на оба пола, а также служат в качестве химических сигнальных веществ, то есть веществ-посредников, чтобы контролировать поведение насекомых. Например, феромоны, которые выпускают самки, могут привлекать самцов. Эмпирически выбранные или синтезированные феромоны, таким образом, могут быть применены для того, чтобы заманить самцов в ловушки для насекомых. Целесообразнее, однако, (составляет успех в 80% случаев), вносить приемлемые феромоны на больших площадях, чтобы предотвратить самцов от поиска, потому что подавляющее большинство источников феромонов не связано с самкой. Этот способ путаницы, основанный на дезориентации насекомых мужского пола, может ограничить размножение вредителя в заданной области экологически безопасным способом до такой степени, что уже отсутствует вред для урожайности. Единственное требование заключается в том, что феромоны, которые специально приспособлены к вредителю, распределяют над районом выращивания, который должен быть защищенным, в количестве, достаточном, чтобы запутать вредителя. Кроме того, должно быть обеспечено, чтобы эти феромоны высвобождались в течение некоторого периода времени, в течение которого вредители, которые необходимо контролировать, являются сексуально активными.

Феромоны являются активными в чрезвычайно низких концентрациях (нг/м^3 воздуха) и имеют ограниченный период эффективности, потому что они являются, безусловно, летучими химическими веществами. На практике этот период основан на промежутке времени между применением на требуемой территории (почва, лес, поле, теплица, ...) и получаемым в результате разведением/испарением в концентрации, которая больше не является эффективной.

Как уже упоминалось, готовность к спариванию обычно длится очень ограниченное время и не обязательно коррелирует с внесением продукта для защиты растений, также ограниченного во времени. Это, например, может стать необходимым, чтобы добавить феромоны в почву вместе с семенами, хотя период спаривания насекомых начнется только через недели/месяца спустя и может быть связан с фазой цветения растений. Чтобы обойти этот недостаток, является выгодным, если продукт для защиты растений способен высвобождать соответствующий активный ингредиент для защиты растений, в частности феромоны, в окружающую среду в течение определенного периода времени.

EP 1064843, например, описывает способ, в котором специфические феромоны адсорбируют в синтетических цеолитах, таких, что феромоны высвобождаются в окружающую среду в течение более длительного периода времени. Цеолиты могут быть применены в виде порошка, гранул и конгломератов.

EP 1676480 предлагает в общем феромоны, встроенные в кристаллические материалы при концентрации 1-30 мас.%, силикаты, такие как монтмориллониты, палыгорскиты и сепиолиты, которые рассматриваются такими, которые являются особенно приемлемыми.

AT 508914 описывает получение препарата, импрегнированного феромонами, в котором содержание воды в цеолите перед введением феромона снижают.

Вместо минералов (как правило, силикатов) для связывания феромонов в литературе предложены циклодекстрины.

US 5650160 предлагает помещать конкретные феромоны в циклодекстрин, в частности циклодекстрины с метилированием гидроксильной группы.

US 2013/0096207 предлагает сочетание феромона, встроенного в циклодекстрин, и свободного циклодекстрина в водорастворимых полимеров. Ввиду высокой стоимости циклодекстринов, применение циклодекстрина, не смешанного с феромонами, является особенно экономически невыгодным.

WO 97/33472 описывает композиции с пестицидным или гербицидным эффектом. Эти композиции содержат частицы, состоящие из ядра, импрегнированного пестицидом или гербицидом и заключенного в электрически резистивное покрытие. Дополнительный пестицид или гербицид может быть предусмотрен на внешней стороне покрытия. Материалы подложки в случае ядра содержат диоксид кремния, силикат магния (тальк), кремнезем, целлюлозу или природные или синтетические полимеры, такие как хитин, хитозан или резина. Электрически резистивный материал может представлять собой воск, липид, естественную или синтетическую смолу или природный или синтетический полимер.

EP 0804877 относится к твердым материалам с антимикробными свойствами, которые могут содержать как ионы антимикробных металлов, так и антимикробные металлы. Эти материалы могут иметь форму частиц. Противомикробные ионы металлов этих частиц могут непрерывно высвобождаться в окружающую среду в течение более длительного периода времени.

US 2006/073180 описывает способы и средства контроля за огненными муравьями. Применяют приманки для огненных муравьев, которые содержат частицы, состоящие из материала подложки, импрегнированного инсектицидом. Материал подложки, импрегнированной инсектицидом, может быть покрыт материалом для замедленного высвобождения активных средств. Этот материал может представлять собой воск, крахмал, полимер или их комбинации.

WO 02/05641 относится к композициям, содержащим покрытые пестицидом твердые частицы с медленным и быстрым высвобождением активного средства. Пестициды содержат активное средство, составленное в частицы с инертной подложкой и поверхностно-активным веществом. Согласно WO 02/05641 эти частицы покрывают термопластичным полимером, который может быть эмульгирован с водой.

EP 2781156 описывает действующие против насекомых средства, содержащие имитацию яйца, покрытую приемлемыми феромонами, давая насекомым впечатление, что они являются настоящими яйцами насекомых. Кроме того, эти средства содержат частицы, покрытые или импрегнированные средством от насекомых.

US 6132749 описывает частицы синтетической смолы, импрегнированной феромонами, чьи частицы способны высвобождать феромоны в окружающую среду замедленным образом.

EP 0131783 относится к частицам, которые способны высвобождать в окружающую среду вещества, подобные феромонам. Частицы состоят из порошкообразной подложки и связывающего средства, которое объединяет ингредиенты подложки в частицу. Инертная подложка может представлять собой, например, силикат или полисахарид. Связывающее средство преимущественно представляет собой полисахарид или синтетический полимер, такой как полиамид или полиэстер.

US 4170631 описывает композиции, которые являются приемлемыми для контроля за некоторыми видами жуков. Это могут быть композиции, способные высвобождать феромоны с задержкой.

Целью этого изобретения является создание средств, содержащих активные ингредиенты для защиты растений, в частности феромонов, которые облегчают более постоянное высвобождение активного ингредиента в течение длительного периода времени, чем в случае средств, известных с предыдущего уровня техники. Кроме того, средства по изобретению представляют собой связывание активных ингредиентов для защиты растений в оптимизированной для сельского хозяйства форме, чтобы обеспечить стабильность хранения растения в расчете на один продукт обнаружения, таким образом, предотвращающие падение потенциала эффективности или он уменьшается.

Феромоны по своей природе являются летучими соединениями, которые стыкуются со специфическими рецепторами у насекомых и могут вызвать у них желаемые реакции (например, готовность к спариванию). Соответственно феромоны содержат реакционноспособные группы, которые делают возможными, кроме всего прочего, такие связи или могут вызвать ответные реакции. В феромонах часто присутствуют реакционные группы или двойные связи, альдегидные, кетонная или сложноэфирная группы, стереоспецифическое выравнивание, цис/транс-изомерия. С другой стороны, наличие реакционноспособных групп означает повышенную реакционную способность по отношению к воздействию окружающей среды, такому как температура, УФ-излучение, гидролиз, окисление, изомеризация и т.д. Поэтому еще одной целью настоящего изобретения является защита феромонов от таких воздействий в течение достаточно долгого времени, для того, чтобы они могли раскрывать биологический аспект в течение нескольких дней/недель/месяцев после непрерывного высвобождения.

Изобретение относится к частицам с управляемым высвобождением по меньшей мере одного феромона, причем

- а) частица имеет ядро, которое окружено одним или несколькими слоями, и
- б) ядро и по меньшей мере один слой, окружающий ядро, содержат по меньшей мере один феромон, который будет высвобождаться, при этом ядро и/или по меньшей мере один слой, окружающий ядро, содержат подложку для связывания или для поглощения по меньшей мере одного феромона, который будет высвобождаться, при этом подложка содержит цеолит и способна дозировать поглощенный феро-

мон замедленным образом.

Это изобретение также относится к частицам, содержащим по меньшей мере один феромон, причем

а) частица имеет ядро, которое окружено одним или несколькими слоями, и

б) ядро и по меньшей мере один слой, окружающий ядро, содержат по меньшей мере один феромон, который будет высвобождаться, при этом ядро и/или по меньшей мере один слой, окружающий ядро, содержат цеолит.

По изобретению высвобождение активных ингредиентов растений из частиц является более контролируемым в течение определенного периода времени, если, с одной стороны, ядро частицы содержит цеолит, а с другой стороны, оно окружено по меньшей мере одним слоем, и если и ядро, и слой, который его окружает, содержат активный ингредиент для защиты растений, в частности феромон. Таким образом, вполне возможно, что один или более феромонов высвобождаются в окружающую среду в течение более длительного периода времени. Порядок, в котором высвобождается каждый активный ингредиент, также может быть контролируемым. По изобретению могут быть применены отличные от цеолита подложки, в которых по меньшей мере один феромон может быть абсорбированным, встроенным и т.д., чтобы потом снова быть высвобожденным в течение определенного периода времени. По меньшей мере один слой, окружающий ядро, может, например, замедлять диффузию по меньшей мере одного активного ингредиента и, следовательно, замедлять его высвобождения. Если ядро и/или слой, окружающий ядро, содержат, например, подложку, которая подвергается биоразложению, последовательность скорости и времени высвобождения по меньшей мере одного активного ингредиента для защиты растений зависит не только от медленной физической диффузии активного ингредиента с подложки. Последовательность времени высвобождения по меньшей мере одного активного ингредиента будет в таком случае также под влиянием биокаталитической деградации подложки (например, гидролиза циклодекстринов).

Ядро и/или по меньшей мере один слой, окружающий ядро частиц, по изобретению содержит(содержат) цеолит для связывания или для поглощения по меньшей мере одного активного высвобождаемого ингредиента, который способен высвобождать поглощенный активный ингредиент замедленным образом. В экспериментах было обнаружено, что цеолиты в отличие от других подложек активных ингредиентов могут высвобождать феромоны постоянно в течение более длительного периода времени (смотри примеры ниже). Цеолиты не только обладают тем преимуществом, что способны непрерывно высвобождать феромоны в течение относительно длительного периода времени, но и тем, что они защищают реакционноспособные группы феромонов от внешних воздействий (например, погодных условий).

"Частицы", как применяют в данном документе, относятся к твердым частицам, которые могут иметь любую желаемую форму и преимущественно имеют до 1 см в диаметре. Частицы по изобретению содержат ядро, которое содержит определенную подложку, причем ядро, по меньшей мере, частично окружено по меньшей мере одним слоем.

"Подложка", как применяют в данном документе, относится к материалу или композиции материалов, что образует ядро и/или по меньшей мере один слой, окружающий сердцевину, или их части.

"Активный ингредиент для защиты растений", как применяют в данном документе, может представлять собой любое вещество, которое способно к или имеет эффект предотвращения любого типа заражения растений вредителями любого вида или защиты от сдерживания, уничтожения вредителей или уменьшения ущерба, который они вызывают, иным образом.

Вредители растений могут принадлежать к различным группам живых существ. Среди высших животных они представляют собой, в частности, конкретные виды насекомых и клещей, а также нематод и улиток. Позвоночные, такие как млекопитающие и птицы, также могут наносить значительный ущерб растениям или сельскохозяйственным культурам. Другие вредители растений представляют собой микробы, такие как грибы и бактерии, микоплазмы и вирусы. Соответственно понятие "активный ингредиент для защиты растений" включает пестициды, в частности авициды, акарициды, бактерициды, антифиданты, фунгициды, аттрактанты насекомых (феромоны), инсектициды, репелленты, моллюскоциды, нематоциды, средства для дезориентации самцов и родентициды. По изобретению предпочтительные активные ингредиенты для защиты растений выбирают из группы фунгицидов и инсектицидов (смотри, например, "Wirkstoffe in Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln" [Активные средства в продуктах для защиты растений и пестицидах] в Chemie-Wirtschaftsförderungsgesellschaft, опубликованная в 2002, BLV Verlag).

"С задержкой", как применяют в данном документе, означает, что активное средство защиты растений высвобождают в окружающую среду как можно более равномерно в течение определенного периода времени (минут, часов, дней, недель). В контексте данного изобретения "с задержкой" означает, что не более 50% по меньшей мере одного активного ингредиента для защиты растений высвобождают за 24, предпочтительно за 48, более предпочтительно за 72, более предпочтительно за 96, более предпочтительно за 120, более предпочтительно за 144, более предпочтительно за 168, более предпочтительно за 336, более предпочтительно за 504, более предпочтительно за 1000, более предпочтительно за 2000 ч, предпочтительно не более 75% высвобождают за 24, предпочтительно за 48, более предпочтительно за 72, более предпочтительно за 96, более предпочтительно за 120, более предпочтительно за 144, более предпочтительно за 168, более предпочтительно за 336, более предпочтительно за 504, более предпочти-

тельно за 1000, более предпочтительно за 2000 ч, в том числе особенно предпочтительно не более 80% высвобождают за 24, предпочтительно за 48, более предпочтительно за 72, более предпочтительно за 96, более предпочтительно за 120, более предпочтительно за 144, более предпочтительно за 168, более предпочтительно за 336, более предпочтительно за 504, более предпочтительно за 1000, более предпочтительно за 2000 ч из частицы, ядра или по меньшей мере одного слоя, окружающего ядро. Кроме того, активный ингредиент для защиты растений по изобретению высвобождают за 24, предпочтительно за 48, более предпочтительно за 72, более предпочтительно за 96, более предпочтительно за 120, более предпочтительно за 144, более предпочтительно за 168, более предпочтительно за 336, более предпочтительно за 504, более предпочтительно за 1000, более предпочтительно за 2000 ч, предпочтительно от 30 до 95%, предпочтительно от 30 до 90%, более предпочтительно от 30 до 80%, более предпочтительно от 40 до 80% из частицы, ядра или по меньшей мере одного слоя, окружающего ядро.

Во многих случаях нужно применять продукты для защиты растений в поле перед прорастанием всходов сразу после или до того, как зерновые культуры достигли определенной высоты. Период между нанесением частиц по изобретению и периодом спаривания насекомых может растягиваться на от 15 дней до 6 месяцев, в частности от 1 до 3 месяцев (варьируется в зависимости от типа насекомого). Этот период должен быть перекрыт таким образом, что активные ингредиенты для защиты растений, в частности феромоны, высвобождают в течение этого периода времени настолько равномерно, насколько это возможно, для достижения эффективной концентрации в течение всего периода. В этом периоде активный ингредиент для защиты растений должно быть высвобожден с задержкой настолько равномерно, насколько это возможно, таким образом, что, по возможности, в течение этого периода времени высвобождается постоянное количество активного ингредиента для защиты растений.

Согласно предпочтительному варианту реализации изобретения по меньшей мере один феромон высвобождают в течение периода времени в 6 месяцев, предпочтительно в 5 месяцев, более предпочтительно в 4 месяца, более предпочтительно в 3 месяца, более предпочтительно в 60 дней, более предпочтительно в 50 дней, более предпочтительно в 40 дней, более предпочтительно в 30 дней, более предпочтительно в 20 дней, более предпочтительно в 15 дней. По изобретению особенно предпочтительным является то, что феромон непрерывно дозируют, то есть высвобождают в окружающую среду в течение периода времени от 1 до 200 дней, предпочтительно от 5 до 150 дней, более предпочтительно от 10 до 90 дней.

Согласно особенно предпочтительному варианту реализации изобретения подложка или ядро и/или по меньшей мере один слой, окружающий ядро, содержат по меньшей мере 20%, предпочтительно по меньшей мере 30%, более предпочтительно по меньшей мере 40%, более предпочтительно по меньшей мере 50%, более предпочтительно по меньшей мере 60%, более предпочтительно по меньшей мере 70%, более предпочтительно по меньшей мере 80%, более предпочтительно по меньшей мере 85%, более предпочтительно по меньшей мере 90%, более предпочтительно по меньшей мере 95%, более предпочтительно по меньшей мере 97%, более предпочтительно по меньшей мере 98%, более предпочтительно по меньшей мере 99%, в частности 100% цеолита до того, как по меньшей мере один феромон является таким, который осел или введен. Является предпочтительным то, что подложка или ядро и/или по меньшей мере один слой, окружающий ядро, изготавливают из цеолита до того, как по меньшей мере одна переменная осела или введена.

Диаметр или размер частиц по изобретению предпочтительно составляет от 0,1 мкм до 10 мм, более предпочтительно от 0,1 мкм до 5 мм, более предпочтительно, от 0,1 мкм до 3 мм, более предпочтительно от 0,1 мкм до 2 мм, более предпочтительно от 0,1 мкм до 1 мм, более предпочтительно от 0,1 до 500 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 200 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 100 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 50 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 25 мкм, более предпочтительно от 0,5 мкм до 5 мм, более предпочтительно от 0,5 мкм до 3 мм, более предпочтительно от 0,5 мкм до 2 мм, более предпочтительно от 0,5 мкм до 1 мм, более предпочтительно от 0,5 до 500 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 200 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 100 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 50 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 25 мкм, более предпочтительно от 1 мкм до 5 мм, более предпочтительно от 1 мкм до 3 мм, более предпочтительно от 1 мкм до 2 мм, более предпочтительно от 1 мкм до 1 мм, более предпочтительно от 1 до 500 мкм, более предпочтительно от 1 до 200 мкм, более предпочтительно от 1 до 100 мкм, более предпочтительно от 1 до 50 мкм, более предпочтительно от 1 до 25 мкм, более предпочтительно от 10 мкм до 5 мм, более предпочтительно от 10 мкм до 3 мм, более предпочтительно от 10 мкм до 2 мм, более предпочтительно от 10 мкм до 1 мм, более предпочтительно от 10 до 500 мкм, более предпочтительно от 10 до 200 мкм, более предпочтительно от 10 до 100 мкм, более предпочтительно от 10 до 50 мкм, более предпочтительно от 10 до 25 мкм, более предпочтительно от 50 мкм до 5 мм, более предпочтительно от 50 мкм до 3 мм, более предпочтительно от 50 мкм до 2 мм, более предпочтительно от 50 мкм до 1 мм, более предпочтительно от 50 до 500 мкм, более предпочтительно от 50 до 200 мкм, более предпочтительно от 50 до 100 мкм, более предпочтительно от 100 мкм до 5 мм, более предпочтительно, от 100 мкм до 3 мм, более предпочтительно от 100 мкм до 2 мм, более предпочтительно от 100 мкм до 1 мм, более предпочтительно от 100 до 500 мкм, более предпочтительно от 100 до 200 мкм. Особенно предпочтительным является то, что частицы по изобретению имеют диаметр или размер от 0,1 до

25 мкм или от 500 мкм до 3 мм. Диаметр или размер частиц по изобретению предпочтительно составляет от 0,05 мкм до 8 мм, более предпочтительно от 0,05 мкм до 5 мм, более предпочтительно от 0,05 мкм до 1 мм, более предпочтительно от 0,05 до 500 мкм, более предпочтительно от 0,1 мкм до 5 мм, более предпочтительно от 0,1 мкм до 1 мм, от 0,1 до 500 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 400 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 300 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 200 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 100 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 50 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 20 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 10 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 5 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 400 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 300 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 200 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 100 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 50 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 20 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 10 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 5 мкм, более предпочтительно от 1 до 400 мкм, более предпочтительно от 1 до 300 мкм, более предпочтительно от 1 до 200 мкм, более предпочтительно от 1 до 100 мкм, более предпочтительно от 1 до 50 мкм, более предпочтительно от 1 до 20 мкм, более предпочтительно от 1 до 10 мкм, более предпочтительно от 1 до 5 мкм, более предпочтительно от 100 мкм до 8 мм, более предпочтительно от 100 мкм до 5 мм, более предпочтительно от 100 до 500 мкм, более предпочтительно от 400 мкм до 8 мм, более предпочтительно от 400 мкм до 5 мм, более предпочтительно от 400 мкм до 1 мм, более предпочтительно от 400 до 500 мкм, более предпочтительно от 500 мкм до 8 мм, более предпочтительно от 500 мкм до 5 мм, более предпочтительно от 500 мкм до 1 мм, более предпочтительно от 1 мм до 8 мм, более предпочтительно от 1 до 5 мм, более предпочтительно от 1 до 2 мм. Предпочтительным является то, что толщина по меньшей мере одного слоя, который окружает ядро, составляет от 0,1 до 500 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 400 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 300 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 200 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 100 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 50 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 20 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 10 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 5 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 400 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 300 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 200 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 100 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 50 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 20 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 10 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 5 мкм, более предпочтительно от 1 до 400 мкм, более предпочтительно от 1 до 300 мкм, более предпочтительно от 1 до 200 мкм, более предпочтительно от 1 до 100 мкм, более предпочтительно от 1 до 50 мкм, более предпочтительно от 1 до 20 мкм, более предпочтительно от 1 до 10 мкм, более предпочтительно от 1 до 5 мкм. Толщина слоя может быть определена с помощью способов, известных специалисту в данной области техники, например с помощью сканирующей электронной микроскопии. Диаметр или размер частиц по изобретению или ядер этих частиц могут быть определены с применением способов, известных специалистом в данной области техники, например с помощью световой микроскопии. Частицы по изобретению предпочтительно имеют распределение частиц по размерам от 0,1 мкм до 10 мм, более предпочтительно, как описано выше. Распределение частиц по размерам является таким, что по меньшей мере 50%, преимущественно по меньшей мере 70%, более предпочтительно по меньшей мере 80%, более предпочтительно по меньшей мере 90%, более предпочтительно по меньшей мере 95%, в частности, 100% частиц имеют диаметр или размер от 0,1 мкм до 10 мм, более предпочтительно, как описано выше.

Ядро частицы по изобретению окружено одним или более или по меньшей мере одним слоем. Предпочтительным является то, что ядро окружено по меньшей мере двумя, более предпочтительно по меньшей мере тремя, более предпочтительно по меньшей мере четырьмя, более предпочтительно по меньшей мере пятью, более предпочтительно по меньшей мере шестью, более предпочтительно по меньшей мере семью или предпочтительно по меньшей мере восемью слоями. Частицы по изобретению предпочтительно содержат не более десяти, предпочтительно максимум девять слоев, окружающих ядро частицы. Особенно предпочтительными являются частицы, чье ядро окружено от двух до восьми, предпочтительно от двух до шести, более предпочтительно от трех до пяти, в частности четырьмя слоями.

Частицы по изобретению содержат по меньшей мере один феромон в качестве активного ингредиента для защиты растений. Частицы по изобретению, конечно, могут содержать другие активные ингредиенты для защиты растений в дополнение к феромонам, как описано выше, например.

Термин "феромон", как применяют в данном документе, относится к сигнальным веществам, которые являются эффективными при очень низких концентрациях и применяются для химической коммуникации между организмами одного вида. Феромоны обнаружены в системах коммуникации практически всех живых существ, от одноклеточных организмов до млекопитающих, и играют важную роль в качестве сексуальных аттрактантов. В первую очередь, феромоны часто применяются для борьбы с насекомыми, чтобы сорвать процесс спаривания насекомых и значительно уменьшить размножение насекомых.

Феромоны особенно хорошо подходят для борьбы с вредителями растений, поскольку они, как правило, являются нетоксичными природными веществами или близкие к естественным синтетическим соединениям. Феромоны применяют в очень небольших количествах в сельскохозяйственных районах, где испаряются и - в отличие от других часто применяемых активных средств защиты растений - не оставляют никаких остатков. Предпочтительно дополнительное применение таких разлагающихся носителей

феромона (например, цеолитов, полисахаридов) гарантирует, что частицы по изобретению не имеют влияние на окружающую среду, как например, неоникотиноиды.

Феромоны, применяемые по изобретению, могут быть получены или сделаны с применением традиционных способов, или синтетически, или путем экстракции, из исходных материалов, содержащих феромон.

Феромоны могут содержать самые разные группы веществ, причем большое количество феромонов может быть получено из насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Поэтому феромоны могут содержать алканы, алкены, простые эфиры, сложные эфиры, альдегиды или кетоны с длиной цепи от 5 до 30, предпочтительно от 10 до 20 углеродных остатков и большинство из них, таким образом, являются умеренно растворимыми в воде.

Частицы по изобретению могут быть применены для контроля за организмами, вредными для растений, такими как полевые вредители или насекомые-вредители фруктовых садов. Группа полевых вредителей включает организмы (например, насекомые), которые могут нанести вред, например, таким культурам, как кукуруза, рис, зерновые, хлопок и картофель. Насекомые, которые могут быть контролируемыми с помощью частиц по изобретению или композиции по изобретению и которые являются вредителями кукурузы, включают кукурузного мотылька (*Ostrinia nubilalis*), северного кукурузного жука (*Diabrotica barberi*), южного кукурузного жука (*Diabrotica undecimpunctata howardi*) и пятнистого кукурузного жука (*Diabrotica undecimpunctata undecimpunctata*). Насекомые, которые могут быть контролируемыми с помощью частиц по изобретению или композиции по изобретению и которые являются вредителями риса, включают огневку желтую рисовую (*Chilo suppressalis*), рисового клопа (*Leptocorisa acuta*), зеленую рисовую цикадку (*Nephotettix virescens*), ствольную рисовую нематоду (*Ditylenchus angustus*) и долгоносика рисового (*Sitophilus oryzae*). Насекомые, которые могут быть контролируемыми с помощью частиц по изобретению или композиции по изобретению и которые являются вредителями зерновых, включают амбарного долгоносика (*Sitophilus granarius*), галлицу маковую седельную (*Haplodiplosis equestris*), пьявицу красногрудую (*Oulema melanopus*), малую пьявицу красногрудую (*Oulema gallaeciana*), галлицу злаковую желтую (*Contarinia tritici* та *Sitodiplosis mosellana*), тлю злаковую (*Sitobion avenae*), тлю розово-злаковую (*Metopolophium dirhodum*), тлю черемухо-злаковую (*Rhopalosiphum padi*) и трипсы (*Thysanoptera*). Насекомые, которые могут быть контролируемыми с помощью частиц по изобретению или композиции по изобретению и которые являются вредителями хлопка, включают розовую совку (*Pectinophora gossypiella*) и хлопковую совку (*Helicoverpa zea*). Насекомые, которые могут быть контролируемыми с помощью частиц по изобретению или композиции по изобретению и которые являются вредителями картофеля, включают тлю персиковую (*Myzus persicae* та *Aphis* spp.), желтую картофельную цистообразующую нематоду (*Globodera rostochiensis*) и колорадского жука (*Leptinotarsa decemlineata*). Группа плодовых вредителей включает организмы (например, насекомых), которые могут повредить плодовые растения, такие как яблоневые, сливовые, персиковые и вишневые деревья, а также виноградники. Насекомые, которые могут быть контролируемыми с помощью частиц по изобретению или композиции по изобретению и которые являются вредителями плодовых деревьев, включают плодоядку (*Cydia pomonella*), пяденицу зимнюю (*Operophtera brumata*), моль яблочную (*Yponomeuta malinellus*), моль фруктовую (*Yponomeuta padella*), щитовку калифорнийскую (*Diaspidiotus perniciosus*), стеклянницу яблочную (*Synanthedon myopaeformis*), плодоядку восточную персиковую (*Grapholita molesta*), моль побеговую вишневую (*Argyresthia pruniella*), листовертку двухлетнюю виноградную (*Eupoecilia ambiguella*), листовертку гроздевую (*Lobesia botrana*), коричневого и черного тараканов (*Bromius obscurus*), листовертку виноградную (*Sparganothis pilleriana*), скося бороздчатого (*Otiorynchus sulcatus*), тлю виноградную иллинойскую (*Aphis illinoisensis*) и цикадку цитрусовую (*Metcalfa pruinosa*).

Согласно предпочтительному варианту реализации данного изобретения феромон, который может быть применен, например, для контроля за кукурузным жуком, выбран из группы, состоящей из 8-метил-2-деканолпропаноата, 10-метил-2-тридеканона, 6,12-диметилпентадека-2-она, метилового эфира каприновой кислоты, 4-метоксикоричного альдегида, 2-фенилэтанола, син-бензальдоксима, линалоола, β -кариофиллена, 9-додеценилацетата, перипланона В и ретронецинового сложного эфира.

Другие приемлемые феромоны описаны, например, в "Behavior-Modifying Chemicals for Insect Management: Applications of Pheromones and Other Attractants" (1990, CRC Press, R.L. Ridgway, R.M. Silverstein and M.N. Inscoe) или достаточно известны специалисту в данной области техники (смотри, например, <http://www.pherobase.com/>).

Изобретения, ядро и по меньшей мере один слой, окружающий ядро, содержат по меньшей мере один феромон, который должен быть высвобожден. Согласно особенно предпочтительному варианту реализации данного изобретения ядро содержит различные феромоны по меньшей мере из одного слоя, окружающего ядро. Это означает, что является предпочтительным, чтобы ядро по меньшей мере одного слоя, как описано выше, содержало различные феромоны.

Если ядро частицы по изобретению, по меньшей мере, частично предпочтительно полностью окружено или покрыто более чем одним слоем, они могут содержать одинаковые или разные феромоны. Обеспечение различных феромонов в частице по изобретению имеет то преимущество, что в связи с задержкой высвобождения отдельных активных ингредиентов время, в течение которого высвобождается

конкретный активный ингредиент, содержащийся в популярном по изобретению, может быть контролируемым. Сначала эти активные ингредиенты высвобождаются в окружающую среду, расположенного во внешних областях или слоях частиц. Чем дальше частицы по изобретению подвергаются воздействию окружающей среды, тем больше они будут высвобождать те феромоны, которые расположены в ядре или слоях ближе к ядру. Активные ингредиенты для защиты растений, в частности феромоны, которые содержатся в частицах по изобретению, могут, например, быть высвобождены путем испарения или десорбции. Активные ингредиенты для защиты растений также могут быть высвобождены из частиц путем биологического или химического разложения (например, путем гидролиза или окисления, например, органических частиц) частиц или их частей (ядра, слоев).

Обеспечение различных активных ингредиентов для защиты растений, таких как феромоны, в различных участках частицы по изобретению имеет то преимущество, что отдельные активные ингредиенты для более эффективной защиты растений могут быть высвобождены в различные моменты времени. В первую очередь это позволяет принимать во внимание различные жизненные циклы насекомых для борьбы с вредителями.

Ядро и по меньшей мере один слой, окружающий ядро, могут, конечно, содержать один и тот же активный ингредиент для защиты растений или один и тот же феромон. Это действие гарантирует, что один и тот же активный ингредиент высвобождают в окружающую среду в течение длительного периода времени.

Согласно предпочтительному варианту реализации данного изобретения ядро и по меньшей мере один слой, окружающий ядро, содержат подложку для связывания или для поглощения по меньшей мере одного феромона, который будет извлечен, который отличается тем, что подложка способна высвобождать абсорбированный активный ингредиент с задержкой.

Для того чтобы контролировать или задерживать время высвобождения одного или нескольких активных ингредиентов для защиты растений из частицы в течение длительного периода времени, ядро, а также по меньшей мере один слой, окружающий ядро, содержат подложку, которая способна поглощать активный(е) ингредиент(ы) и высвобождать его/их в течение долгого времени. Частицы построены таким образом, что подложка или подложки высвобождают активный ингредиент для защиты растений по мере возможности за определенный период времени, например период от 15 дней до 6 месяцев, в частности от 1 до 3 месяцев.

Согласно предпочтительному варианту реализации данного изобретения ядро и/или по меньшей мере один слой, окружающий ядро, содержат, в дополнение к цеолиту, другое соединение, содержащее пористую подложку и/или макромолекулярную полость.

Пористые материалы являются особенно предпочтительными, так как они имеют относительно большую поверхность, на которой может адсорбироваться соответственно большое количество феромонов. Пористая подложка предпочтительно содержит пористость (отношение объема полости к общему объему) от 10 до 90%, предпочтительно от 20 до 70%, более предпочтительно от 30 до 60%.

"Соединения, содержащие макромолекулярную полость", как применяют в данном документе, представляют собой соединения, предпочтительно органические соединения, которые способны образовывать полости. Образованная полость является предпочтительно гидрофобной, а внешняя оболочка является гидрофильной. Примерами таких компонентов являются, например, циклодекстрины.

Предпочтительный размер пор пористой подложки составляет по меньшей мере 20 нм, предпочтительно по меньшей мере 40 нм, более предпочтительно по меньшей мере 50 нм.

Размер пор и пористость могут быть определены с помощью измерения пористости путем применения ртути.

Согласно другому предпочтительному варианту реализации данного изобретения ядро и/или по меньшей мере один слой, окружающий ядро, содержат, в дополнение к цеолиту, другую неорганическую пористую подложку, выбранную из группы, состоящей из микропористых минералов, филоосиликатов, предпочтительно глинистого минерала и их комбинаций.

Согласно предпочтительному варианту реализации данного изобретения ядро и/или по меньшей мере один слой, окружающий ядро, содержат соединение, содержащее высокомолекулярную полость, выбранную из группы, состоящей из металлоорганических каркасных структур (МОКС), макроциклических соединений, предпочтительно олигосахаридов или полисахаридов, циклических каликсаренов и их комбинаций.

Каликсарены, которые могут быть применены по изобретению, описаны в US 4699966 и WO 89/08092. В качестве циклических олигосахаридов могут быть применены циклодекстрины и/или их производные. Особенно приемлемыми являются альфа-циклодекстрин, бета-циклодекстрин или гамма-циклодекстрин, а также их метальные, триацетильные, гидроксипропильные или гидроксипропильные производные. Например, в качестве нециклических олигосахаридов применяют крахмалы и/или продукты их распада. Подложка(и) частиц по изобретению преимущественно содержит(содержат) по меньшей мере одну (более предпочтительно по меньшей мере два, три или четыре) из веществ, перечисленных выше.

Микропористые материалы, применяемые по изобретению, такие как цеолиты и филоосиликаты,

предпочтительно глинистые материалы, являются неорганическими минералами, содержащими поры определенного размера. Органические молекулы, такие как металлоорганические каркасные структуры (МОКС), макроциклические соединения, предпочтительно циклические олигосахариды, циклические полисахариды и каликсарены, содержат полости, в которых молекулы, такие как активные ингредиенты для защиты растений по изобретению, могут интеркалировать. Результат представляет собой определенный тип органического клатрата. Особенно предпочтительными являются частицы, чье ядро содержит естественный и/или синтетический цеолит. Размер применяемого зерна цеолита может варьироваться, причем размер зерна от 0,1 до 10 мкм, предпочтительно от 2 до 5 мкм является особенно предпочтительным. Цеолиты встречаются в природе или могут быть получены синтетическим путем. Цеолит состоит из $M^{n+}_x[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]_z \cdot nH_2O$, где n представляет собой заряд катиона M щелочного или щелочноземельного металла и обычно равен 1 или 2, z обозначает количество молекул воды, которые кристалл принял в себя. Молярное отношение SiO_2 по отношению к AlO_2 или y/x в молекулярной формуле соответственно не может быть менее 1.

Предпочтительные синтетические цеолиты являются цеолитами, выбранными из группы, состоящей из цеолита A ($Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27 H_2O$), цеолита X ($Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot 264 H_2O$), цеолита Y ($Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 250 H_2O$), цеолита L ($K_9[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 22 H_2O$), морденита ($Na_{8,7}[(AlO_2)_{8,7}(SiO_2)_{39,3}] \cdot 24 H_2O$), ZSM 5 ($Na_{0,3}H_{3,8}[(AlO_2)_{4,1}(SiO_2)_{91,9}]$), ZSM 11 ($Na_{0,1}H_{1,7}[(AlO_2)_{1,8}(SiO_2)_{94,2}]$) и их комбинаций, причем цеолит является особенно предпочтительным.

Природные цеолиты не имеют общую однородную структуру, а являются, как правило, гибридными типами. Поскольку такие цеолиты особенно хорошо подходят для высвобождения активных ингредиентов для защиты растений с задержкой во времени, особенно предпочтительными являются природные цеолиты.

Кроме того, или в дополнение, частицы по изобретению могут содержать филосиликаты. Филосиликаты (листовые силикаты, слоистые силикаты) являются силикатами, чьи анионы силиката состоят из слоев, соединенных углами тетраэдров SiO_4 . Эти слои или двойные слои не связаны в решетки через другие связи Si-O. Система классификации Штрунца рассматривает кольца силикатов, из которых состоят слои, и классифицирует разделение филосиликатов (9.E) по количеству этих колец, кратности слоев и соединению слоев с помощью октаэдрических координированных катионов. Согласно предпочтительному варианту реализации данного изобретения филосиликат выбран из группы, состоящей из простых четырехгранных слоев, имеющих 4-, 5-, 6- и 8-кратные кольца, в частности, филосиликата из группы апофилита, группы окенита или группы ахоита, филосиликатов с листовыми миканитами (трехслойными силикатами), состоящих из тетраэдрических и октаэдрических слоев, в частности филосиликата из группы талька, группы пиррофиллита, группы мусковита, группы флогопита, группы илита, группы монтмориллонита, группы сапонита, группы вермикулита или группы хлорита, филосиликатов со слоями каолинита (двухслойных силикатов), состоящих из тетраэдрических и октаэдрических слоев, в частности филосиликата из группы каолинита, группы галлуазита, группы серпентина или группы феррита висмута, простых гексамерных колец, соединенных с помощью октаэдрических сеток или лент, в частности филосиликата из группы палигорскита, группы сепиолита, группы гиролита, группы макатита или группы цеофилита. Филосиликат, выбранный из группы, состоящей из группы талька, группы мусковита, группы монтмориллонита и группы вермикулита, является особенно предпочтительным.

Согласно другому предпочтительному варианту реализации данного изобретения частицы по изобретению, в частности ядро и/или слой(и), окружающий(е) ядро, содержат циклодекстрины. Циклодекстрины представляют собой циклические олигосахариды и являются кольцеобразными продуктами распада крахмала. Они состоят из α -1,4-гликозидно связанных молекул глюкозы. Циклодекстрины называют по-разному в зависимости от количества единиц глюкозы, которые формируют их структуру, α -циклодекстрин состоит из 6 молекул глюкозы, β -циклодекстрин состоит из 7 молекул глюкозы, γ -циклодекстрин состоит из 8 молекул глюкозы, а δ -циклодекстрин состоит из 9 молекул глюкозы. Учитывая то, что циклодекстрины способны ограждать неполярные органические соединения, этот тип веществ может защищать заключенные вещества от окружающих соединений (например, кислорода) и высвобождать заключенные вещества в течение длительного периода времени.

Циклодекстрины могут быть получены, например, биотехнологически путем ферментативной деструкции крахмала. Ферменты, применяемые для этой цели, называют циклодекстринглюкозилтрансферазами. Кроме того, есть выбранные ферменты, которые могут целенаправленно производить α -, β - и γ -циклодекстрины. Циклодекстрины также могут быть модифицированы.

Тип и структура применяемых по изобретению циклодекстринов будут в основном выбраны с оглядкой на химическую структуру активных ингредиентов для защиты растений, в частности феромонов. Циклодекстрин может быть выбран таким образом, чтобы объем его полости и/или его сродство к поверхности (гидрофобной, гидрофильной) были адаптированы к физическим и химическим свойствам активного ингредиента для защиты растений.

Подложки частиц по изобретению, в частности их ядро и/или слой(и), окружающий(е) ядро, также могут содержать МОКС (металлоорганические каркасные структуры). МОКС представляют собой мик-

ропористые кристаллические синтетические материалы с трехмерной сетью, в которой структуры состоят из металлических узлов и органических связующих элементов. В этих структурах могут быть выполнены поры различных размеров в зависимости от металла и применяемого связующего элемента. В этом способе образуются решетки с поверхностями до 4500 м²/г. МОКС могут быть синтезированы из нитратов металлов и трикарбоновых кислот в формате диалкила. Например, 4 моля гексагидрата нитрата цинка могут быть смешаны с 3 молями терефталевой кислоты в диэтилформамиде и инкубированы при температуре около 100°C в течение 24 ч. Это дает так называемый МОКС-5 формулы $Zn_4O(BDC)_3$ с диэтилформамидом в качестве гостевой молекулы в порах. При нагревании продукта до более чем 120°C в вакууме молекулы гостя высвобождаются и остаются поры около 6 нм. Аналогично, многие МОКС, чей объем пор является регулируемым, могут быть синтезированы из нитратов других металлов (Al, Mg, Fe ...) и карбоновых кислот. Это означает, что конкретная МОКС может быть выбрана на основе выбранных активных ингредиентов для защиты растений. Феромоны содержатся, например, в качестве гостя в принимающей МОКС, путем смешивания их в органических средах, таких как эфиры или кетоны.

Природные цеолиты с относительно высокой долей клиноптинолита, которые, как было доказано, являются особенно приемлемыми, исходя из их неоднородной структуры клетки (по сравнению с синтетическими цеолитами), обеспечивают широкий диапазон адсорбционных пространств относительно размера, распределения и качества поверхности для феромонов. И оптимизированная защита, и профиль высвобождения могут быть сгенерированы в комбинации с другими каркасными структурами МОКС, циклодекстринами.

Согласно особенно предпочтительному варианту реализации данного изобретения частица содержит ядро неорганической пористой подложки и по меньшей мере один слой, окружающий ядро, с соединением, содержащим макромолекулярную полость.

Это является особенно предпочтительным, потому что в каждой области частиц по изобретению применяют различные подложки. Например, комбинация циклодекстринов и цеолита имеет более выгодные свойства по отношению к высвобождению заключенных или адсорбированных активных ингредиентов для защиты растений, в частности феромонов, чем применение одной подложки. Это может быть связано с тем фактом, что применяемые подложки имеют различные свойства по отношению к высвобождению связанных активных ингредиентов. Является предпочтительным то, что ядро частицы содержит, например, цеолит и по меньшей мере один слой циклодекстрина, окружающий ядро.

Согласно предпочтительному варианту реализации данного изобретения по меньшей мере один промежуточный слой обеспечивают между ядром и по меньшей мере одним слоем, окружающим ядро и в том числе активный ингредиент, и/или между двумя слоями, окружающими ядро и в том числе активный ингредиент.

Промежуточный слой, как упоминалось выше, применяют для разделения или отделения отдельных областей частицы по изобретению. Поэтому промежуточный слой служит в качестве барьера от слоя, лежащего ниже, или ядра под ним. Этот барьер может значительно уменьшить или предотвратить диффузию между отдельными слоями и ядром. Высвобождение активных ингредиентов для защиты растений может быть управляемым с помощью химического расщепления промежуточного слоя. Еще одним преимуществом промежуточных слоев является то, что они могут быть применены для разделения отдельных областей частиц по изобретению в производственном процессе, что делает возможным производство определенных структур слоя вокруг ядра.

Промежуточный слой содержит в основном полимер, предпочтительно модифицированный или немодифицированный биополимер или слоистый минерал.

Является предпочтительным то, что толщина промежуточного слоя составляет от 0,1 до 500 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 400 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 300 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 200 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 100 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 50 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 20 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 10 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 5 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 400 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 300 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 200 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 100 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 50 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 20 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 10 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 5 мкм, более предпочтительно от 1 до 400 мкм, более предпочтительно от 1 до 300 мкм, более предпочтительно от 1 до 200 мкм, более предпочтительно от 1 до 100 мкм, более предпочтительно от 1 до 50 мкм, более предпочтительно от 1 до 20 мкм, более предпочтительно от 1 до 10 мкм, более предпочтительно от 1 до 5 мкм.

Согласно особенно предпочтительному варианту реализации данного изобретения частицы по изобретению имеют гидрофобное покрытие поверхности. Гидрофобное покрытие поверхности делает частицы водоотталкивающими. Таким образом, активный ингредиент для защиты растений, который находится в частицах, лучше защищен от вымывания (например, во время дождя). Обеспечение гидрофобного покрытия имеет общее преимущество в том, что скорость высвобождения активных ингредиентов для защиты растений, в частности феромонов, из частицы по изобретению уменьшаются, таким образом, что эти активные ингредиенты высвобождаются в окружающую среду в течение более длительного периода времени.

Гидрофобное покрытие поверхности предпочтительно содержит эфиры жирных кислот, амиды жирных кислот, соли жирных кислот или полисилоксаны.

Является предпочтительным то, что толщина гидрофобного покрытия поверхности составляет от 0,1 до 500 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 400 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 300 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 200 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 100 мкм, более предпочтительно от 0,1 до 50 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 20 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 10 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 5 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 400 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 300 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 200 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 100 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 50 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 20 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 10 мкм, более предпочтительно от 0,5 до 5 мкм, более предпочтительно от 1 до 400 мкм, более предпочтительно от 1 до 300 мкм, более предпочтительно от 1 до 200 мкм, более предпочтительно от 1 до 100 мкм, более предпочтительно от 1 до 50 мкм, более предпочтительно от 1 до 20 мкм, более предпочтительно от 1 до 10 мкм, более предпочтительно от 1 до 5 мкм.

Согласно особенно предпочтительному варианту реализации данного изобретения ядро содержит феромон и природный цеолит предпочтительно при соотношении количества от 0,01 до 0,1 г, более предпочтительно 0,04 г феромона на кг цеолита. Ядро предпочтительно окружено промежуточным слоем крахмала, предпочтительно кукурузного крахмала. Слой активного ингредиента, содержащего циклодекстрин и другой феромон, расположен на этом промежуточном слое. Частица, образованная ядром, промежуточным слоем и слоем активного ингредиента, предпочтительно содержит гидрофобное покрытие поверхности (в основном, стеарат кальция).

Другой аспект данного изобретения относится к композиции, содержащей частицу по настоящему изобретению, причем частицы суспендируют в водной среде.

Частицы по данному изобретению суспендируют в водной среде для применения их, например, в поле. Является предпочтительным то, что суспензия содержит от 0,1 до 10%, более предпочтительно от 0,5 до 5%, более предпочтительно от 0,5 до 4%, более предпочтительно от 1 до 2% частиц по изобретению. Предпочтительная среда представляет собой воду, которая в идеале имеет твердость менее 25 немецких градусов жесткости (°Ж) и pH от 4 до 9, предпочтительно от 5 до 9, более предпочтительно от 6 до 8.

Согласно предпочтительному варианту реализации данного изобретения водная среда содержит по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество. Поверхностно-активные вещества добавляют к среде для достижения более выгодной диспергированности частиц по изобретению. Является предпочтительным то, что применяемое поверхностно-активное вещество является анионным, катионным, неионным или амфотерным.

Поверхностно-активное вещество преимущественно выбирают из группы, состоящей из алкилсульфонатов, сульфонов эфиров жирных кислот, алкилбензолсульфонатов, этоксилатов жирных спиртов, четвертичных аммониевых солей, полигликолевых эфиров жирных спиртов, алкилгликозидов, эфиров сорбита и жирной кислоты, бетаина и их комбинаций.

Композиция по изобретению содержит по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество, предпочтительно по меньшей мере одно из поверхностно-активных веществ, упомянутых выше, при концентрации от 0,01 до 2%, предпочтительно от 0,01 до 1%, более предпочтительно от 0,01 до 0,5%.

Другой аспект настоящего изобретения относится к частицам по изобретению или композиции по изобретению в качестве продукта для защиты растений.

Еще один аспект настоящего изобретения относится к способу контроля за организмами, которые вредят растениям, в частности насекомыми (смотрите выше), включающему приведение растений и/или почвы, в котором эти растения растут, в контакт с эффективным количеством частиц или композицией по изобретению.

Частицы по изобретению или композиция могут применяться с применением традиционных способов и средств.

Количество частиц, которые должны применяться, зависит от активности применяемого ингредиента для защиты растений и от организмов, которые вредят растениям, в частности насекомых, должно быть контролируемым. Согласно изобретению является предпочтительным применение, по которому применяют так много частиц, чтобы это создавало от 0,05 до 50 г активного ингредиента/га, особенно предпочтительно от 0,05 до 20 г активного ингредиента/га, особенно предпочтительно от 0,05 до 10 г активного ингредиента/га, особенно предпочтительно от 0,05 до 5 г активного ингредиента/га, особенно предпочтительно от 0,05 до 2 г активного ингредиента/га, особенно предпочтительно от 0,05 до 1 г активного ингредиента/га, особенно предпочтительно от 0,05 до 0,5 г активного ингредиента/га, особенно предпочтительно от 0,1 до 50 г активного ингредиента/га, особенно предпочтительно от 0,1 до 20 г активного ингредиента/га, особенно предпочтительно от 0,1 до 10 г активного ингредиента/га, особенно предпочтительно от 0,1 до 5 г активного ингредиента/га, особенно предпочтительно от 0,1 до 2 г активного ингредиента/га, особенно предпочтительно от 0,1 до 1 г активного ингредиента/га, особенно предпочтительно от 0,1 до 0,5 г активного ингредиента/га, причем активный ингредиент предпочтительно представляет собой феромон.

Настоящее изобретение поясняется со ссылкой на следующие фигуры и примеры, однако не ограничиваясь ими.

Фиг. 1 иллюстрирует частицу 1 по изобретению, содержащую ядро 2 и несколько слоев 4 и 6, окружающих ядро. Ядро 2 и слои 4 и 6 содержат по меньшей мере один активный ингредиент для защиты растений, который со временем высвобождают. Промежуточные слои 3 и 5 обеспечивают между ядром 2 и слоем 4 или между слоями 4 и 6 соответственно, что предотвращает, в частности, диффузию активных ингредиентов для защиты растений, в частности феромонов, между ядром 2 и слоем, слоями 4 и 6 для максимально возможного объема. Покрытие поверхности 7, которое является предпочтительно гидрофобным, обеспечивают на внешней стороне частицы по изобретению.

Фиг. 2 иллюстрирует другую частицу 1 по изобретению, которая содержит ядро 2, слой 4, окружающий ядро, промежуточный слой между ядром 2 и слоем 4 и покрытие поверхности 7. В этом альтернативном варианте по сравнению с фиг. 1 частица 1 по изобретению содержит слой 4 вместо двух слоев, содержащих активные ингредиенты для защиты растений, и этот слой содержит активный ингредиент для защиты растений, так же как и ядро 2.

Фиг. 3 иллюстрирует результаты измерения с помощью ГХ-МС, которые показали, что феромон 8-метил-2-деканолпропаноат все еще высвобождается, даже после 10 недель хранения частицы цеолита (смотри пример 3).

Фиг. 4-6 демонстрируют значения, приведенные в таблице в примере 4.

Примеры

Пример 1.

40 кг природного цеолита измельчали с помощью дробилки ударного типа до средней степени помола 5 мкм. Повышение температуры до 120°C, что происходило в способе, имело такой эффект, что минерал, который был первоначально загружен 8,5% воды, высушивали до содержания воды 2,9%. На этом этапе раствор, содержащий 5,0 г феромона 1 (метилдеканата), растворенного в 2 л этанола (96%), распыляли на вращающийся цеолит, где растворитель немедленно испаряется, и достигали равномерного распределения феромона на всем объеме цеолита. Феромон в скрытом состоянии немедленно связывали в пористой структуре и относительно поверхности цеолита.

1 л горячего раствора (около 60°C), 50 г кукурузного крахмала в воде разбрызгивали на этот промежуточный продукт и формировали изолирующий промежуточный слой. После того 6,6 г водного раствора второго эффективного феромона (8-метил-2-деканолпропаноата), который образует комплекс с циклодекстрином в соотношении 1:1 (смотри пример 2), распыляли и высушивали в качестве слоя второго активного ингредиента. После добавления в общем 100 г мелкозернистого стеарата кальция (менее 2 мкм), порошок, полученный распылением, охлаждали и заполняли им полиэтиленовые мешки.

Мелкозернистый порошок легко диспергировали в воде. Это количество равномерно наносили на 10 га сельскохозяйственных угодий. Через 10 недель процент неоплодотворенных самок кукурузного жука составлял около 55-60%. Значение является сопоставимым со значением, которое получали с помощью высокотоксичных инсектицидов, которые, в дополнение, применяли в количествах, которые были в более чем от 100 до 1000 раз выше (темпы поражения соответствующих самок). Это иллюстрирует то, что высвобождение феромона и, таким образом, достигаемый эффект дезориентации сохраняли в течение всего периода в 10 недель.

Пример 2.

Комплекс феромона с циклодекстрином, примененный в примере 1, получали следующим образом:

0,1 моль циклодекстрина 7 (CAVAMAX 7) (исходная масса 114 г) растворяли в 2500 мл воды при 60°C и добавляли в феромон (активный против кукурузного жука) 0,1 моль метилдеканол-ил-пропаноата по каплям. За около один час, комплекс 1:1, который образовался, отфильтровывали от суспензии, которую охлаждали в это время, промывали водой, затем высушивали. Твердый комплекс содержал около 17% активного средства феромона.

Этот комплекс возвращали в растворимую форму путем добавления анионных поверхностно-активных веществ и, таким образом, готовили для распыления на подложку.

6,6 г высушенного (7,4 г влажного) комплекса феромон/циклодекстрин суспендировали с 0,3 г додецилсульфата натрия в 50 мл воды, заполняли до 300 мл воды и перемешивали до тех пор, пока не получали комплекс, который в значительной степени переходил в раствор или суспензию, которые уже не оседали. Этот водный препарат феромона безопасным образом разбрызгивали на подложку в соответствии с примером 1 (опасность взрыва).

Пример 3.

Для изучения способности к связыванию феромона 8-метил-2-деканолпропаноата с природным цеолитом 200 г частиц цеолита смешивали с 25 мг феромона в 10 мл этанола (96%) (смотри пример 1, пункт 1). Частицы цеолита, которые были обработаны феромоном и высушены, переносили в колбу Эрленмейера и перемешивали с дистиллированной водой таким образом, чтобы частицы цеолита были полностью покрыты водой. Суспензию вода/цеолит перемешивали в течение 60 мин при комнатной температуре с помощью магнитной мешалки. Затем воду удаляли, а частицы цеолита высушивали. Спустя 10 недель хранения при комнатной температуре и 85% влажности применяли ГХ/МС (газовую хромато-

графию/масс-спектрометрию) для проверки, высвобождают ли все еще частицы феромон в окружающую среду. Летучие вещества в образцах элюировали из частиц путем термической десорбции перед проверкой с помощью ГХ/МС. Фиг. 3 иллюстрирует то, что частицы спустя 10 недель хранения и промывания все еще способны высвобождать 8-метил-2-деканолпропаноат.

Пример 4.

В случае кукурузного жука (*Diabrotica virgifera virgifera*) приемлемые продукты для защиты растений должны быть применены к выращиваемой рассаде кукурузы до конца июня/середины июля. Это, в частности, является периодом полета взрослого жука, который представляет интерес для способа дезориентации. Он начинается в конце июня и заканчивается в начале октября. Таким образом, феромоны, которые вызывают дезориентацию, должны быть доступны в течение периода времени в 12-14 недель. Для оптимального эффекта, 16 недель (≈4 месяцев), в том числе должны быть перекрыты около 2-х недель окна приложения. Это означает, что феромоны могут высвобождаться в течение по меньшей мере 16 недель. Исследование высвобождения проводили для того, чтобы выяснить, возможно ли высвобождение феромона в течение этого периода времени из частиц по изобретению. Кроме того, проводили сравнительные испытания с частицами различного состава.

Частицы 1 и 2 соответствуют частицам из примера 1 (ядро цеолита с промежуточным слоем кукурузного крахмала и вторым слоем активного ингредиента, содержащего циклодекстрин). Частицы 3 состоят из кристаллической глины (сепиолита) и производятся как частица 1 (смотрите пример 1, только вместо цеолита применяют сепиолит). Как и частицы 3, частицы 9 получали с тальком, частицы 10 с монтмориллонитом (филосиликатом), частицы 6 с каолином, частицы 7 из микромиканитом, а частицы 8 с кварцем. Кроме того, частицы получали с ядром из талька и монтмориллонита, которые, как и частицы 11 и 12 из цеолита, не содержат промежуточный слой из кукурузного крахмала и любого другого внешнего слоя, содержащего циклодекстрин, содержащий феромон. Непокрытые частицы талька являются частицами 4, а непокрытые частицы монтмориллонита являются частицами 5.

Частицы 11 и 12 являются соответствующими частицами 1 и 2 соответственно, причем они не содержат внешний второй слой активного ингредиента и слой кукурузного крахмала. Частицы 1 и 11 также имели синтетический цеолит А с размером пор 4Å вместо ядра природного цеолита.

Для обеспечения сопоставимости все частицы или минералы измельчали до степени помола 5 мкм в диаметре, прежде чем их загружали теми же феромонами.

Частицы 1-12 загружали феромонами, как описано в примере 1 или 2 соответственно, чем именно обеспечивали 5 г феромона 1/40 кг в ядре и при необходимости дополнительно 3,3 г феромона 2 в покрытии, в общем, 8,3 г активного вещества/40 кг, то есть 0,2 мг/г. Частицы 1-12, таким образом, отличаются только тем, что материалы подложки для феромона(ов) разные, и тем, содержат ли они второй слой активного ингредиента или нет (смотри объяснения ниже).

Для того, чтобы исследовать высвобождение феромонов, стеклянный сосуд объемом 950 мл (примерно 1 л) заполняли над воздухопроницаемым пористым стеклянным фильтром 5 г соответствующими частицами и затапливали воздухом при температуре от 23°C и 85% влажности, таким образом, что полного обмена воздуха по всему объему достигали в течение 1 ч. Количество феромона, выпускавшегося из частиц, которые содержались в объемном потоке, измеряли с помощью газовой хроматографии с точностью измерения 0,01 мкг/л и записывали. Это исследование может быть применено для имитации как однородности, так и продолжительности высвобождения феромона в природе.

Результаты измерения высвобождения феромона (выделение мкг/ч=мкг/л воздуха) приведены в таблице ниже:

Частица 1	0,40	0,41	0,41	0,40	0,36	0,35
Частица 2	0,30	0,30	0,28	0,25	0,28	0,30
Частица 3	0,48	0,50	0,55	0,50	0,52	0,60
Частица 4	0,60	0,72	0,70	0,74	0,68	0,70
Частица 5	0,50	0,52	0,54	0,52	0,50	0,58
Частица 6	0,52	0,50	0,53	0,50	0,48	0,40
Частица 7	0,65	0,75	0,77	0,80	0,70	0,60
Частица 8	0,85	0,90	0,90	0,88	0,90	0,92
Частица 9	0,55	0,64	0,65	0,66	0,60	0,63
Частица 10	0,52	0,50	0,48	0,50	0,50	0,52
Частица 11	0,43	0,44	0,40	0,42	0,44	0,40
Частица 12	0,34	0,33	0,31	0,30	0,31	0,30
Время (общее время потока)	1 час	5 час	10 час	24 час	168 час	700 час
				1 день	1 неделя	1 месяц

Частица 1	0,33	0,27	0,24	0,22	0,14
Частица 2	0,31	0,28	0,30	0,32	0,29
Частица 3	0,62	0,40	0,20	0,05	0,00
Частица 4	0,65	0,30	0,03	0,00	---
Частица 5	0,60	0,38	0,18	0,04	0,00
Частица 6	0,33	0,28	0,20	0,00	---
Частица 7	0,45	0,18	0,00	---	---
Частица 8	0,43	0,04	0,00	---	---
Частица 9	0,64	0,42	0,27	0,10	0,00
Частица 10	0,45	0,37	0,16	0,10	0,00
Частица 11	0,38	0,25	0,20	0,08	0,00
Частица 12	0,35	0,30	0,28	0,10	0,00
Время (общее время потока)	1000 час	1400 час	2100 час	2500 час	3000 час
		~2 мес.	~3 мес.		~4 мес.

Частицы, рассмотренные и перечисленные в приведенной выше таблице, имеют следующую структуру и могут быть получены с применением способа согласно примеру 1, в котором вместо ядра из цеолита применяли другой материал для ядра (смотри ниже):

Частица 1	Ядро из синтетического цеолита А (размер пор 4 Å) со вторым слоем активного ингредиента, как показано в Примере 1
Частица 2	Ядро из природного цеолита со вторым слоем активного ингредиента, как показано в Примере 1
Частица 3	Ядро с кристаллической глины (сепиолита) со вторым слоем активного ингредиента, как показано в Примере 1
Частица 4	Ядро из талька без второго слоя активного ингредиента, как показано в Примере 1
Частица 5	Ядро с монтмориллонита (филосиликата) без второго слоя активного ингредиента, как показано в Примере 1
Частица 6	Ядро из каолина со вторым слоем активного ингредиента, как показано в Примере 1
Частица 7	Ядро с микроканинта со вторым слоем активного ингредиента, как показано в Примере 1
Частица 8	Ядро из кварца со вторым слоем активного ингредиента, как показано в Примере 1
Частица 9	Ядро из талька со вторым слоем активного ингредиента, как показано в Примере 1
Частица 10	Ядро с монтмориллонита (филосиликата) со вторым слоем активного ингредиента, как показано в Примере 1
Частица 11	Ядро из синтетического цеолита А (размер пор 4 Å) без второго слоя активного ингредиента, как показано в Примере 1
Частица 12	Ядро из природного цеолита без второго слоя активного ингредиента, как показано в Примере 1

Результаты, показанные в приведенной выше таблице (смотри также фиг. 4-6), показывают, что частицы, содержащие ядро из цеолита (частицы 1, 2, 11 и 12) по сравнению с частицами, содержащими ядро из других материалов (частицы от 3 до 10), способны высвобождать постоянные количества феромонов в течение относительно длительного периода времени. Применение природных цеолитов, как представляется, является особенно выгодным, так как они способны к постоянному высвобождению феромонов даже в течение более 4 месяцев. В случае синтетических цеолитов представляется особенно выгодным обеспечить двухслойный материал (комбинацию с циклодекстрином, например; смотри пример 2). В таком случае феромоны могут высвобождаться в окружающую среду относительно непрерывно в течение времени до 3 месяцев.

Результаты в случае частиц от 3 до 10 показывают, что они высвобождали феромоны в течение периода времени наблюдения неравномерно по сравнению с частицами 1 и 2 по изобретению (относительно большое количество в начале серий измерений, небольшое количество или отсутствие в конце) или они высвобождали их в течение относительно короткого периода времени. В отличие от частиц 1 и 2 частицы 11 и 12 не имеют второй слой активного ингредиента. В то время как частицы 11 и 12 высвобож-

ждают феромоны достаточно постоянно в течение относительно длительного периода времени период высвобождения является более коротким, чем в случае частиц 1 и 2.

Эти результаты убедительно доказывают, что частицы по изобретению, имеющие такую структуру, как частицы 1 и 2, являются особенно выгодными, в то время как частицы, имеющие одно и то же ядро, не имеют второй слой активного ингредиента (частицы 11 и 12), обнаруживают более короткий период высвобождения феромонов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Частица (1) с контролируемым высвобождением по меньшей мере одного летучего феромона для борьбы с кукурузным жуком, причем

а) частица (1) содержит ядро (2), которое окружено одним или более слоями (4, 6), при этом

б) ядро (2) и по меньшей мере один слой (4, 6), окружающий ядро (2), содержат по меньшей мере один указанный летучий феромон, подлежащий высвобождению, причем ядро (2) и/или по меньшей мере один слой (4, 6), окружающий ядро (2), содержат подложку для абсорбирования по меньшей мере одного указанного летучего феромона, подлежащего высвобождению, причем указанная подложка содержит цеолит для пролонгированного выделения абсорбированного летучего феромона.

2. Частица (1) по п.1, отличающаяся тем, что ядро (2) и по меньшей мере один слой (4, 6), окружающий ядро (2), содержат разные феромоны.

3. Частица (1) по п.1 или 2, отличающаяся тем, что по меньшей мере один промежуточный слой (3, 5) расположен между ядром (2) и по меньшей мере одним слоем (4, 6), окружающим ядро (2) и содержащим феромон, и/или между двумя слоями (4, 6), окружающими ядро (2) и содержащими феромон.

4. Частица (1) по п.3, отличающаяся тем, что указанный промежуточный слой (3, 5) содержит крахмал.

5. Частица (1) по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что ядро (2) и/или по меньшей мере один слой (4, 6), окружающий ядро (2), содержат пористую подложку и/или соединение, содержащее макромолекулярную полость, выбранную из группы, состоящей из металлоорганических каркасных структур (МОКС), макроциклических соединений, предпочтительно олигосахаридов или полисахаридов, циклических каликсаренов и их комбинаций.

6. Частица (1) по любому из пп.1-5, отличающаяся тем, что ядро (2) и/или по меньшей мере один слой (4, 6), окружающий ядро (2), содержат неорганический пористый материал, выбранный из группы, состоящей из микропористых минералов, филлосиликата, предпочтительно глинистого минерала и их комбинаций.

7. Частица (1) по любому из пп.1-6, отличающаяся тем, что ядро (2) содержит неорганическую пористую подложку, и по меньшей мере один слой (4, 6), окружающий ядро (2), содержит соединение, которое содержит макромолекулярную полость, выбранную из группы, состоящей из металлоорганических каркасных структур (МОКС), макроциклических соединений, предпочтительно олигосахаридов или полисахаридов, циклических каликсаренов и их комбинаций.

8. Частица (1) по любому из пп.1-7, отличающаяся тем, что частица (1) содержит покрытие поверхности (7), предпочтительно гидрофобное покрытие поверхности (7).

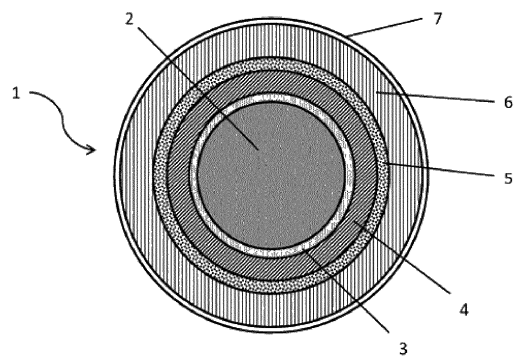
9. Композиция для борьбы с организмами, которые вредят растениям, содержащая частицу (1) по любому из пп.1-8, причем частица (1) суспендирована в водной среде.

10. Композиция по п.9, отличающаяся тем, что водная среда содержит по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество.

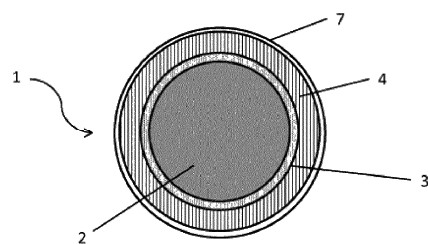
11. Применение частицы (1) по любому из пп.1-8 в качестве средства для защиты растений.

12. Применение композиции по п.9 или 10 в качестве средства для защиты растений.

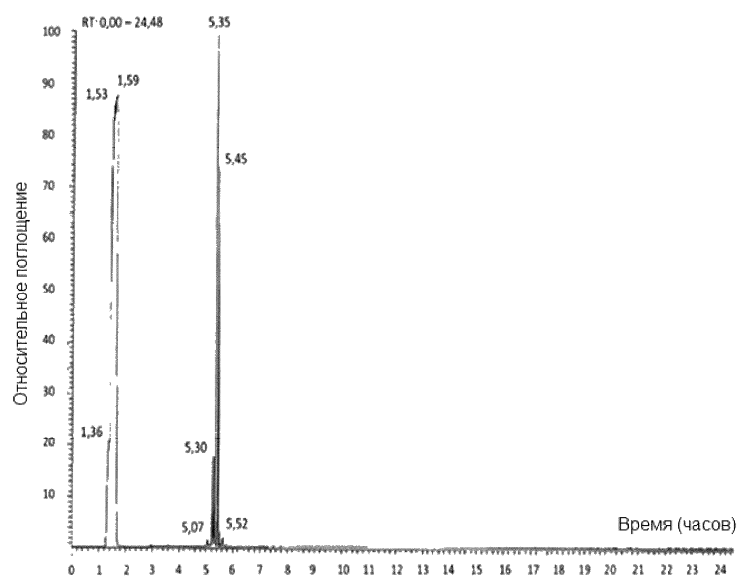
13. Способ контроля за организмами, которые вредят растениям, включающий приведение растений и/или почвы, в которой растут указанные растения, в контакт с эффективным количеством частиц (1) по любому из пп.1-8 или с композицией по п.9 или 10.



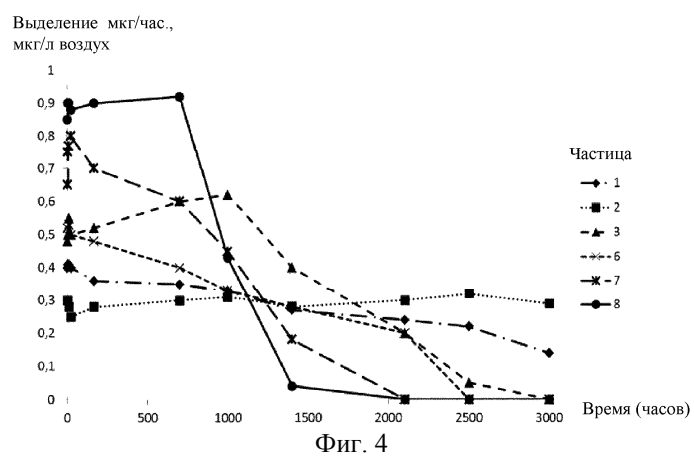
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

