

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **041600**

(13) **B1**

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

- (45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.11.11**
- (21) Номер заявки  
**201992200**
- (22) Дата подачи заявки  
**2018.03.16**
- (51) Int. Cl. *A01N 25/02* (2006.01)  
*A01N 25/04* (2006.01)  
*A01N 25/22* (2006.01)  
*A01N 25/28* (2006.01)  
*A01N 33/02* (2006.01)  
*B01J 13/02* (2006.01)

---

(54) **МИКРОИНКАПСУЛИРОВАННАЯ КОМПОЗИЦИЯ ИНГИБИТОРА НИТРИФИКАЦИИ**

---

- (31) **62/472,628**
- (32) **2017.03.17**
- (33) **US**
- (43) **2020.03.12**
- (86) **PCT/US2018/022771**
- (87) **WO 2018/170343 2018.09.20**
- (71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**КОРТЕВА АГРИСАЙЕНС ЭЛЭЛСИ  
(US)**
- (72) Изобретатель:  
**Ли Мей, Логан Мартин К., Пауэлз  
Грег, Уилльямз Алекс, Уилсон  
Стефен Л. (US)**
- (74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**
- (56) **US-A1-20090227458  
WO-A1-2016108928**

- 
- (57) Изобретение относится к улучшенным композициям ингибиторов нитрификации и их применению в сельском хозяйстве.

**B1**

**041600**

**041600  
B1**

### Область изобретения

Настоящее изобретение относится к улучшенным композициям ингибиторов нитрификации, способам их получения и их применению в сельском хозяйстве.

#### Уровень техники

Вносимые в почву азотные удобрения легко подвергаются трансформации посредством ряда нежелательных биологических и химических явлений, включая нитрификацию, выщелачивание и испарение. Многие типы трансформации снижают содержание азота, доступного для поглощения целевым растением. Одним из таких механизмов является нитрификация. Некоторые распространенные почвенные бактерии посредством нитрификации метаболизируют аммониевую форму азота в почве, что превращает азот в нитритные и нитратные формы, которые более восприимчивы к потере азота, обусловленной выщелачиванием или улетучиванием при денитрификации.

По причине уменьшения количества доступного азота вследствие нитрификации требуется добавлять большое количество азотных удобрений для компенсации потерь сельскохозяйственно активного азота, доступного для растений. В этой связи возрастает потребность в повышении эффективности применения азота в целях уменьшения затрат, обусловленных использованием дополнительного азотного удобрения.

Способы уменьшения нитрификации включают обработку почвы сельскохозяйственно активными соединениями, которые ингибируют или, по меньшей мере, снижают метаболическую активность, по меньшей мере, некоторых почвенных микроорганизмов, вовлеченных в реакцию нитрификации. Эти соединения включают (трихлорметил)пиридины, такие как нитрапирин, которые используются в качестве ингибиторов нитрификации в комбинации с удобрениями, как описано в патенте США № 3135594, описание которого включено в настоящее изобретение в полном объеме в качестве ссылки. Эти соединения способствуют сохранению аммонийной формы применяемого в сельском хозяйстве аммонийного азота (стабилизированный азот), тем самым улучшая рост растений и увеличивая их урожайность. Эти соединения эффективно применяются для некоторых растительных культур, включая кукурузу, сорго и пшеницу.

Такие соединения, как нитрапирин, по причине высокой летучести являются нестабильными в почве. Например, нитрапирин имеет относительно высокое давление паров ( $2,8 \times 10^{-3}$  мм рт.ст. при 23°C) и тенденцию к улетучиванию. По этой причине его необходимо применять незамедлительно, или после обработки удобрения нитрапирином проводить какую-либо защиту от быстрой потери нитрапирина. Один из подходов заключается в добавлении нитрапирина к летучему удобрению, а именно к безводному аммиаку, который сам по себе необходимо добавлять в почву таким образом, чтобы уменьшить количество летучего активного вещества, выходящего в атмосферу. Этот способ является проблематичным, поскольку в этом случае необходимо использовать безводный аммиак, представляющий собой агрессивное вещество, которое необходимо заделывать в почву. Такой способ применения нитрапирина с заделыванием вглубь от поверхности почвы не является предпочтительным. Этот способ непригоден для многих других типов удобрений и стандартных способов их применения, например, в виде гранул сухого удобрения, которые чаще всего разбрасывают на поверхность почвы.

Другие подходы к стабилизации нитрапирина и уменьшения его атмосферных потерь включают внесение на поверхность почвы и последующее механическое заделывание в почву, или внесение в ходе полива почвы, проводимого обычно в течение 8 ч после его разбрасывания, для уменьшения выброса нитрапирина в атмосферу. Еще один подход представляет собой инкапсулирование нитрапирина для быстрого или одномоментного высвобождения. Такие инкапсулированные формы нитрапирина делают в композиции с лигнинсульфонатами, как описано в патенте США № 4746513, содержание которого полностью включено в настоящее изобретение путем ссылки. Такие композиции являются менее летучими, чем нитрапирин единственный, но вместе с тем, эти композиции больше подходят для использования не с сухими удобрениями, а с жидким мочевино-аммониевым нитратом ("UAN") или жидкими навозными удобрениями. Несмотря на то, что инкапсулирование замедляет высвобождение нитрапирина, при контакте с влагой весь нитрапирин высвобождается из капсулы и возникают такие же проблемы устойчивости и летучести, как и при существующих способах применения.

Другой подход к стабилизации нитрапирина включает инкапсулирование с поликонденсацией. Дополнительную информацию об этом способе можно найти в патенте США № 5925464, описание которого включено в настоящее изобретение в качестве ссылки в полном объеме. Если для образования по меньшей мере части капсульной оболочки используется не полимочевина, а полиуретан, то манипуляции с некоторыми из этих композиций становятся более безопасными и повышается стабильность нитрапирина при их хранении.

В некоторых случаях микроинкапсулирование с полимочевиной используют для получения улучшенных композиций ингибиторов нитрификации в целях отсроченного, устойчивого высвобождения ингибиторов нитрификации для их применения с удобрениями. Такие инкапсулированные формы нитрапирина описаны в патентах США 8377849, 8741805 и международной заявке PCT/US 15/00217 (номер публикации WO 2016/108928), содержание которых включено в настоящее изобретение в качестве ссылки в полном объеме.

Остается потребность в разработке ингибиторов нитрификации, например, таких как (трихлорметил)пиридины, более эффективным способом и с композициями, обладающими повышенной стабильностью при хранении, что измеряют по уменьшению образования кристаллов в течение более длительного периода времени, и сохраняющими высокую эффективность по сравнению с неинкапсулированными ингибиторами нитрификации.

Известно, что водные микрокапсульные суспензии (например, капсульные суспензии или "CS") нитрапирина (так называемый микроинкапсулированный нитрапирин), как указано выше, являются более стабильными, чем неинкапсулированный нитрапирин в водном растворе при определенных условиях, но вместе с тем, было обнаружено, что в водной фазе микрокапсульной суспензии нитрапирина могут образовываться кристаллы нитрапирина. Процентное содержание в пересчете на массу кристаллического нитрапирина в объеме водной фазы микрокапсульной суспензии может увеличиваться с течением времени. В зависимости от типа обработки микрокапсульной суспензии измеримое содержание кристаллического нитрапирина в водной фазе может быть незначительным или сомнительным. Присутствие кристаллического нитрапирина в водной фазе микрокапсульной суспензии в количестве даже приблизительно 0,1 мас.% или больше может вызывать серьезные проблемы, если суспензию наносят распылением через остроконечное сопло с распылителем, снабженным встроенными фильтрами.

Дополнительно в некоторых коммерческих вариантах осуществления полимочевинные микроинкапсулированные ингибиторы нитрификации, такие как, например, Instinct® и Entrench® (коммерческие варианты осуществления, продаваемые фирмой Dow AgroSciences LLC), ограничены количеством активного ингредиента (ингибитора нитрификации), который может быть микроинкапсулирован и суспендирован в водной фазе без кристаллизации активного ингредиента в водной фазе. Например, в некоторых вариантах осуществления препараты Instinct® и Entrench® включают приблизительно от 17 приблизительно до 19 мас.% активного ингредиента (нитрапирина).

Кристаллизация активного ингредиента в водной фазе лимитируется повышенным содержанием активного ингредиента в таких водных капсульных суспензиях. Активная нагрузка в некоторых коммерческих композициях нитрапирина в виде капсульной суспензии составляет 200 г/л, причем верхний предел нагрузки ограничен растворимостью нитрапирина в растворителе, который использован внутри микрокапсул.

В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения не требуется растворитель для растворения нитрапирина (и/или другого активного ингредиента) в липофильной фазе. В некоторых вариантах осуществления описаны стабильные водные суспензии капсульных суспензий без нежелательного кристаллообразования, содержащие приблизительно до 300 г/л нитрапирина. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения высоконагруженные композиции водных капсульных суспензий, содержащие нитрапирин, могут включать композиции, которые содержат микроинкапсулированный нитрапирин в количестве по меньшей мере приблизительно 150 г/л, по меньшей мере приблизительно 200 г/л, по меньшей мере приблизительно 220 г/л, по меньшей мере приблизительно 240 г/л, по меньшей мере приблизительно 260 г/л, по меньшей мере приблизительно 280 г/л или по меньшей мере приблизительно 300 г/л.

В некоторых аспектах настоящее изобретение относится к содержащим приблизительно до 300 г/л нитрапирина композициям, которые предотвращают и/или уменьшают нежелательное образование кристаллов, наблюдаемое в композициях водных капсульных суспензий, например, к композициям, содержащим микроинкапсулированный нитрапирин в количестве по меньшей мере приблизительно 150 г/л, по меньшей мере приблизительно 200 г/л, по меньшей мере приблизительно 220 г/л, по меньшей мере приблизительно 240 г/л, по меньшей мере приблизительно 260 г/л или по меньшей мере приблизительно 280 г/л. Образование кристаллов в композициях-ингибиторах нитрификации может вызывать проблемы, включающие засорение фильтра во время применения композиций в полевых условиях. В некоторых случаях кристаллы, образующиеся в жидкой фазе капсульной суспензии, представляют собой кристаллы высокой чистоты, содержащие, по существу, чистый органический ингибитор нитрификации, например нитрапирин. В некоторых случаях образование кристаллов нитрапирина высокой чистоты (99 мас.%) может наблюдаться в современных коммерческих композициях. Образование кристаллов в некоторых случаях зависит от температуры композиции в ходе ее обработки, хранения и/или транспортировки.

В некоторых вариантах осуществления композиции микрокапсульных суспензий по изобретению представляют собой стабильные, высоконагруженные, сельскохозяйственные жидкие композиции, содержащие водные микрокапсульные суспензии с активными ингредиентами, имеющими низкую температуру плавления. В некоторых вариантах осуществления композиции микрокапсульных суспензий получают без использования органического растворителя для растворения активного вещества с низкой температурой плавления, например, такого как ингибитор нитрификации, например нитрапирин. Также для получения микрокапсул необязательно можно использовать небольшое количество полимерного сверхгидрофобного вещества. В некоторых вариантах осуществления композиция содержащей нитрапирин суспензии может включать микроинкапсулированную гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования для предотвращения или ингибирования образования или роста кристаллов нитрапирина в

водной фазе. В некоторых вариантах осуществления композиции, содержащие нитрапирин микрокапсульных суспензий, которые включают микроинкапсулированную гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования, обладают превосходной физической и химической стабильностью и/или устойчивостью к кристаллообразованию при хранении и приемлемой летучестью и свойствами ингибирования нитрификации для применения на почве. В некоторых вариантах осуществления содержащая нитрапирин композиция микрокапсульной суспензии, в которой содержится микроинкапсулированная гидрофобная добавка-ингибитор кристаллообразования, обладает превосходной физической и химической стабильностью и/или устойчивостью к кристаллообразованию при хранении по сравнению с композициями, содержащими только немикрокапсулированную гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования.

В некоторых вариантах осуществления в описанных в изобретении композициях микрокапсульных суспензий после добавления в водную фазу (т.е. после образования микрокапсул) микроинкапсулированной гидрофобной добавки-ингибитора кристаллообразования снижается скорость образования и/или роста кристаллов в водной фазе во время хранения. В одном варианте осуществления добавление одной или нескольких микроинкапсулированных гидрофобных добавок-ингибиторов кристаллообразования обеспечивает значительное ингибирование или уменьшение роста кристаллов во время хранения. В одном варианте осуществления в качестве примера после добавления микроинкапсулированной гидрофобной добавки-ингибитора кристаллообразования, которая представляет собой ароматический растворитель, происходит значительное ингибирование или уменьшение роста кристаллов в водной фазе композиции микрокапсульной суспензии, содержащей нитрапирин.

Таким образом, настоящее изобретение относится к композиции и способам для предотвращения кристаллообразования и/или уменьшения образования кристаллов в высоконагруженных сельскохозяйственных композициях, содержащих органические ингибиторы нитрификации, такие как нитрапирин. В некоторых вариантах осуществления добавление микроинкапсулированных гидрофобных добавок-ингибиторов кристаллообразования более эффективно предотвращает кристаллообразование и/или уменьшает образование кристаллов в капсульных суспензиях микроинкапсулированного нитрапирина, чем добавление только немикрокапсулированных гидрофобных ингибиторов кристаллообразования. В некоторых вариантах осуществления микроинкапсулированные гидрофобные добавки-ингибиторы кристаллообразования обеспечивают превосходную физическую стабильность при хранении высоконагруженных микроинкапсулированных композиций нитрапирина в условиях приблизительно от 15 приблизительно до 55°C.

В некоторых вариантах осуществления в водную фазу не добавляют одну или несколько микроинкапсулированных гидрофобных добавок-ингибиторов кристаллообразования, и в этом случае даже при использовании немикрокапсулированной гидрофобной добавки-ингибитора кристаллообразования в высоконагруженных композициях микрокапсульных суспензий нитрапирина могут образовываться нежелательные кристаллы нитрапирина в водной фазе при температуре в интервале приблизительно от 15 приблизительно до 55°C. С течением времени содержание таких кристаллов может становиться до 0,5 мас.% или больше от общей массы композиции микрокапсульной суспензии. Образование этих кристаллов может происходить, например, при температуре 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 и 55°C. Микроинкапсулированные гидрофобные добавки-ингибиторы кристаллообразования на основе растворителей, таких как ароматические растворители и сложноэфирные соединения, могут повышать физическую стабильность высоконагруженных композиций микрокапсульных суспензий нитрапирина путем предотвращения или, по меньшей мере, уменьшения образования кристаллов в водной фазе композиции микрокапсульных суспензий.

Например, добавленные микроинкапсулированные ароматические растворители, используемые в качестве гидрофобных добавок-ингибиторов кристаллообразования, могут включать такие вещества, как ароматическая жидкость Aromatic 100, также называемая сольвент-нафта, или легкие ароматические вещества; ароматическая жидкость Aromatic 150, также называемая сольвент-нафта, тяжелые ароматические вещества, высококипящая ароматическая нафта типа II, тяжелая ароматическая сольвент-нафта, углеводороды, C10-ароматические углеводороды, >1% нафталина, A150, S150 (Solvesso 150) и жидкость Aromatic 200, также называемая сольвент-нафта, тяжелые ароматические вещества, высококипящая ароматическая нафта типа II, тяжелая ароматическая сольвент-нафта, углеводороды, C10-13-ароматические углеводороды, >1% нафталина, A200 и S200 (Solvesso 200).

Микроинкапсулированные ароматические растворители, используемые в некоторых вариантах осуществления, представляют собой нафталин-обедненные продукты ("ND"), или содержат приблизительно меньше 1% нафталина. Указанные микроинкапсулированные растворители можно добавлять в композицию микрокапсульной суспензии перед образованием кристаллов в качестве профилактического средства или добавлять в композицию микрокапсульной суспензии после образования кристаллов в качестве корректирующего средства для удаления или уменьшения кристаллов.

В некоторых вариантах осуществления в качестве микроинкапсулированных гидрофобных добавок-ингибиторов кристаллообразования используют соединения сложных эфиров, включающие 2,2,4-

триметил-1,3-пентандиол моноизобутират.

Дополнительно композиции микрокапсульных суспензий по настоящему изобретению можно объединять или использовать в комбинации с пестицидами, включая артроподициды, бактерициды, фунгициды, гербициды, инсектициды, нематоциды, ингибиторы нитрификации, такие как дициандиамид, ингибиторы уреазы, такие как N-(n-бутил)триамид тиофосфорной кислоты и т.п., или пестицидные смеси указанных веществ. Применяемую в этих целях композицию микрокапсульной суспензии по настоящему изобретению можно получать в виде баковой смеси с желаемым пестицидом (пестицидами) или можно применять указанные вещества последовательно.

Настоящее изобретение относится к композиции микрокапсульной суспензии, содержащей: (а) первую суспендированную фазу из множества микрокапсул с частицами, имеющими медианный объемный размер приблизительно от 1 приблизительно до 10 мкм, при этом микрокапсулы включают: (1) микрокапсульную стенку, образованную межфазной реакцией поликонденсации между полимерным изоцианатом и полиамином с образованием полимочевинной оболочки; (2) по меньшей мере одно ингибирующее нитрификацию органическое соединение, инкапсулированное в полимочевинную оболочку; (b) вторую суспендированную фазу из множества микрокапсул с частицами, имеющими медианный объемный размер приблизительно от 1 приблизительно до 10 мкм, при этом микрокапсулы включают: (1) микрокапсульную стенку, образованную межфазной реакцией поликонденсации между полимерным изоцианатом и полиамином с образованием полимочевинной оболочки; и (2) по меньшей мере одну гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования, инкапсулированную в полимочевинную оболочку; и (с) водную фазу. В некоторых вариантах осуществления водная фаза композиции микрокапсульной суспензии может дополнительно включать по меньшей мере один дополнительный ингредиент, выбранный из группы, состоящей из неинкапсулированных гидрофобных добавок-ингибиторов кристаллообразования, диспергирующих веществ, эмульгаторов, реологических добавок, противовспенивающих веществ, биоцидов, антифризных веществ и их смеси.

В некоторых вариантах осуществления первая суспендированная фаза из множества микрокапсул в композиции включает 2-хлор-6-(трихлорметил)пиридин. В других вариантах осуществления композиция включает 2-хлор-6-(трихлорметил)пиридин в количестве приблизительно от 15 приблизительно до 40 мас.%. В других вариантах осуществления композиция включает по меньшей мере одно полимерное сверхгидрофобное соединение, содержащееся в первой суспендированной фазе из множества микрокапсул, в количестве приблизительно от 0,1 приблизительно до 2,00 мас.%. В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере одно полимерное сверхгидрофобное соединение включает полибутен.

В некоторых примерах осуществления водная фаза композиции микрокапсульной суспензии включает гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования, инкапсулированную во второй суспендированной фазе из множества микрокапсул, в количестве приблизительно от 1,0 приблизительно до 10,0 мас.%, приблизительно от 2,0 приблизительно до 8,0 мас.%, или приблизительно от 3,0 приблизительно до 7,0 мас.%. В других иллюстративных вариантах осуществления гидрофобная добавка-ингибитор кристаллообразования представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из ароматических растворителей, например нафталин-обедненных тяжелых ароматических соединений и сложных эфиров, таких как, например, 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол моноизобутират и их смеси.

В некоторых вариантах осуществления водная фаза композиции микрокапсульной суспензии включает эмульгатор, представляющий собой неионное полимерное поверхностно-активное вещество, в количестве приблизительно от 1,0 приблизительно до 10 мас.%. В некоторых вариантах осуществления неионное полимерное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из поливиниловых спиртов.

В некоторых вариантах осуществления водная фаза композиции микрокапсульной суспензии включает по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из следующего: модифицированные стиролакриловые полимерные поверхностно-активные вещества (т.е. диспергирующие вещества), поливиниловые спирты (т.е. эмульгаторы), водная эмульсия полидиметилсилоксанов (т.е. противовспенивающие вещества), ксантановые смолы (т.е. реологические добавки), микрокристаллические целлюлозы (т.е. реологические добавки), натрия карбоксиметилцеллюлозы (т.е. реологические добавки), пропиленгликоль (т.е. антифризные вещества), биоцид и их смеси. В других вариантах осуществления водная фаза композиции составляет приблизительно от 40 приблизительно до 70 мас.%.

В некоторых аспектах изобретение относится к способам получения композиции микрокапсульной суспензии, включающим следующие стадии: (а) получение липофильной фазы, содержащей по меньшей мере один липофильный изоцианат и по меньшей мере одно полимерное сверхгидрофобное соединение, путем смешивания по меньшей мере одного липофильного изоцианата и по меньшей мере одного полимерного сверхгидрофобного соединения по меньшей мере с одним расплавленным, низкоплавким соединением - органическим ингибитором нитрификации; (b) получение водной фазы путем растворения и смешивания в воде по меньшей мере одной добавки, выбранной из группы, состоящей из диспергирующих веществ, эмульгаторов, противовспенивающих веществ, биоцидов и их смесей; (с) объединение липофильной фазы и водной фазы с образованием эмульсии масло-в-воде; и (d) объединение эмульсии

масло-в-воде с раствором по меньшей мере одного полиамина в воде для получения микрокапсул.

В некоторых вариантах осуществления этого способа липофильная фаза включает 2-хлор-6-(трихлорметил)пиридин. В других вариантах осуществления этого способа липофильная фаза включает 2-хлор-6-(трихлорметил)пиридин в количестве приблизительно от 75 до 90 мас.%. В других вариантах осуществления этого способа липофильная фаза включает по меньшей мере одно полимерное сверхгидрофобное соединение в количестве приблизительно от 0,1 до 3,00 мас.%. В других вариантах осуществления этого способа липофильная фаза включает полибутен (т.е. полимерное сверхгидрофобное соединение).

В некоторых вариантах осуществления указанный способ дополнительно включает стадию добавления по меньшей мере одной добавки, выбранной из группы, состоящей из следующего: диспергирующие вещества, биоциды, водная эмульсия полидиметилсилоксанового концентрата, ксантановая камедь, микрокристаллическая целлюлоза, натрия карбоксиметилцеллюлоза, антифризная добавка, выбранная по меньшей мере из одного из этиленгликоля, пропиленгликоля или глицерина, некапсулированная гидрофобная добавка-ингибитор кристаллообразования, водная микрокапсульная суспензия, содержащая микроинкапсулированную гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования, и их смеси, после стадии объединения эмульсии масло-в-воде с раствором по меньшей мере одного полиамина в воде для получения микрокапсул. В других вариантах осуществления этого способа конечная композиция микрокапсульной суспензии включает по меньшей мере одну микроинкапсулированную гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования в количестве приблизительно от 1,0 до 10,0 мас.% (в пересчете на процент массы гидрофобной добавки-ингибитора кристаллообразования). В некоторых вариантах осуществления указанного способа в качестве примера гидрофобная добавка-ингибитор кристаллообразования представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из ароматических растворителей, 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол моноизобутирата и их смеси. В некоторых иллюстративных вариантах осуществления указанного способа гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования добавляют к композиции микрокапсульной суспензии в качестве второй микрокапсульной суспензии, при этом в микрокапсулах указанной второй микрокапсульной суспензии содержится гидрофобная добавка-ингибитор кристаллообразования. В некоторых иллюстративных вариантах осуществления этого способа в композицию микрокапсульной суспензии можно добавлять и микроинкапсулированную, и неинкапсулированную гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования для предотвращения или ингибирования роста кристаллов.

В других вариантах осуществления этого способа водная фаза включает неионное полимерное поверхностно-активное вещество в количестве приблизительно от 1,0 до 10 мас.%. В некоторых вариантах осуществления неионное полимерное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из поливиниловых спиртов.

В других вариантах осуществления способа в качестве примера конечная микрокапсульная суспензия включает по меньшей мере одну добавку, выбранную из группы, состоящей из стиролакрилового полимерного поверхностно-активного вещества, водной эмульсии полидиметилсилоксанового концентрата, ксантановой камеди, микрокристаллической целлюлозы, натрия карбоксиметилцеллюлозы, биоцида, пропиленгликоля и их смесей. В некоторых вариантах осуществления водная фаза композиции составляет приблизительно от 40 до 70 мас.%. В других вариантах осуществления способ дополнительно включает стадию регулирования температуры эмульсии масло-в-воде при смешивании липофильных и водных фаз для получения масляных глобул желаемого размера.

#### **Подробное описание**

(Трихлорметил)пиридиновые соединения, используемые в композиции по настоящему изобретению, включают соединения, имеющие пиридиновое кольцо, замещенное по меньшей мере одной трихлорметильной группой, и их соли неорганических кислот. Подходящие соединения включают соединения, содержащие в дополнение к трихлорметильной группе хлор или метильные заместители пиридинового кольца, и включают продукты хлорирования метилпиридинов, такие как лутидин, коллидин и пиколлин. Подходящие соли продуктов хлорирования метилпиридинов включают гидрохлориды, нитраты, сульфаты и фосфаты. (Трихлорметил)пиридиновые соединения, используемые для осуществления настоящего изобретения, обычно представляют собой маслянистые жидкости или кристаллические твердые вещества. Другие подходящие соединения описаны в патенте США 33135594. Предпочтительное (трихлорметил)пиридиновое соединение представляет собой 2-хлор-6-(трихлорметил)пиридин, также известный как нитрапирин, и активный ингредиент продукта N-SERVE™ (торговая марка фирмы Dow AgroSciences LLC).

Полезность таких соединений, как нитрапирин, значительно повышается при инкапсулировании этих соединений в микрокапсулы вместе с подходящими растворителями. Особенно полезные микрокапсулы включают ядро из нитрапирина/гидрофобного растворителя, окруженное оболочкой из полимочевины. Микрокапсулы подходящего объема, толщины оболочки и композиции можно суспендировать, хранить и использовать в водной фазе. Такие полезные композиции раскрыты в заявке на патент США 12/393661, поданной 26 февраля 2009 г., в опубликованном 10 сентября 2009 г. документе № 2009-0227458 A1, позднее оформленным как патент США № 87418805, выданный 3 июня 2014 г.; в

заявке на патент США № 12/009432, поданной 18 января 2008 г., в опубликованном 24 июля 2008 г. документе США № 2008-0176745 A1, позднее оформленным как патент США № 8377849, выданный 19 февраля 2013 г.; и в предварительной заявке США № 60/881680, поданной 22 января 2007 г., и все из указанных документов в полном объеме конкретно включены в настоящее изобретение, как если бы они были по отдельности включены в настоящее изобретение посредством ссылки.

Известно, что упомянутые выше водные микрокапсульные суспензии при определенных условиях являются более стабильными, чем неинкапсулированный нитрапирин в водном растворе, но вместе с тем, было обнаружено, что в водной фазе микрокапсульной суспензии нитрапирина могут образовываться кристаллы нитрапирина.

Массовое процентное содержание кристаллического нитрапирина в общем объеме водной фазы микрокапсульной суспензии может повышаться с течением времени. В зависимости от типа обработки микрокапсульной суспензии измеримое содержание кристаллического нитрапирина в водной фазе может быть незначительным или сомнительным. Присутствие кристаллического нитрапирина в водной фазе микрокапсульной суспензии даже в количестве приблизительно 0,1 мас.% или больше может вызывать серьезные проблемы, если суспензию наносят путем распыления через остроконечное сопло с помощью распылителя, снабженного встроенными фильтрами.

Дополнительно некоторые коммерческие варианты капсульных суспензий полимочевинных микроинкапсулированных ингибиторов нитрификации, например, таких как Instinct® или Entrench® (коммерческие продукты фирмы Dow AgroSciences LLC), имеют ограниченное количество активного ингредиента (ингибитора нитрификации), который может быть микроинкапсулирован и суспендирован в водной фазе без кристаллизации активного ингредиента в водной фазе. Например, в некоторых вариантах осуществления суспензии Instinct® и Entrench® включают приблизительно от 17% до 19% активного ингредиента (нитрапирина) по массе. Кристаллизация активного ингредиента в водной фазе ограничивает использование увеличенного количества активного ингредиента в капсульных суспензиях. Активная нагрузка нитрапирином в некоторых коммерческих композициях капсульных суспензий составляет 200 г/л, причем верхний предел нагрузки ограничен растворимостью нитрапирина в гидрофобном растворителе. В некоторых вариантах осуществления настоящего изобретения не требуется масляный/гидрофобный растворитель для растворения нитрапирина (и/или другого активного ингредиента) в липофильной фазе, и описаны композиции водных капсульных суспензий, стабильные при содержании нитрапирина до 300 г/л и без нежелательного кристаллообразования, что показано в испытании на стабильность при длительном хранении.

В некоторых вариантах осуществления описаны композиции микрокапсульных суспензий по изобретению, представляющие собой стабильные, высоконагруженные сельскохозяйственные жидкие композиции, содержащие водные микрокапсульные суспензии с низкоплавкими активными ингредиентами. В некоторых вариантах осуществления композиции микрокапсульных суспензий получают без использования органического растворителя для растворения сельскохозяйственно активного вещества, например, такого как ингибиторы нитрификации, например нитрапирина, с помощью небольшого количества полимерного сверхгидрофобного вещества, которое добавляется перед образованием микрокапсул, и в конечном счете попадает внутрь микрокапсулы. В некоторых вариантах осуществления микроинкапсулированную гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования добавляют к высоконагруженной микрокапсульной суспензии позже для получения композиций, обладающих значительной физической и химической стабильностью и устойчивостью к кристаллообразованию при хранении и приемлемой летучестью и способностью к нитрификации в случае применения на почве.

Примеры полимерных сверхгидрофобных веществ включают полибутен, например коммерчески доступный полибутен под названием Indopol® марки H-15 от фирмы INEOS Oligomers. Примеры неионных полимеров включают без ограничения поливиниловые спирты ("PVA").

Примеры микроинкапсулированных гидрофобных добавок-ингибиторов кристаллообразования (применяемых в ходе изготовления и/или после изготовления, "добавки, ингибирующие кристаллообразование после их добавления") включают сложноефирные соединения, такие как 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол моноизобутират, коммерчески доступный под наименованием UCAR® Filmer IBT (Dow Chemical; Midland, MI) и ароматические растворители, такие как легкие ароматические соединения, нафталин-обедненные легкие ароматические соединения, тяжелые ароматические соединения и/или нафталин-обедненные тяжелые ароматические соединения, такие как, например, Aromatic 200ND. Инкапсулированные гидрофобные добавки-ингибиторы кристаллообразования могут быть получены с использованием стандартных способов полимочевинной микроинкапсуляции, хорошо известные в данной области и описанные в настоящем изобретении. В некоторых вариантах осуществления вторая суспендированная фаза из множества микрокапсул в композициях микрокапсульных суспензий включает гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования, помещенную внутрь микрокапсул. В других вариантах осуществления композиция включает гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования в количестве приблизительно от 0,01% до 10,0 мас.%. В другом варианте осуществления композиция микрокапсульной суспензии может дополнительно включать немикрокапсулированную гидрофобную

добавку-ингибитор кристаллообразования в количестве приблизительно от 0,01 до 5 мас.% в дополнение к микроинкапсулированной гидрофобной добавке-ингибитору кристаллообразования.

Примеры микроинкапсулированных гидрофобных добавок-ингибиторов кристаллообразования включают ароматические растворители и сложноэфирные соединения. Микроинкапсулированные гидрофобные добавки-ингибиторы кристаллообразования по настоящему изобретению можно добавлять в капсульные суспензии нитрапирина, микроинкапсулированного с использованием полимочевины, в любом процентном количестве по массе (в пересчете на жидкую массу) в диапазоне между любым наименьшим количеством, включающим приблизительно от 0,01, 0,05, 0,10, 0,25, 0,50, 0,75 мас.% и приблизительно 1,00 мас.%, и любым наибольшим количеством, включающим приблизительно 10,00, 7,50, 5,00, 3,00, 2,50, 2,00 мас.% и приблизительно 1,50 мас.%.

В некоторых вариантах осуществления микроинкапсулированные ароматические растворители или сложноэфирные соединения по настоящему изобретению можно добавлять в водные капсульные суспензии нитрапирина, микроинкапсулированного с использованием полимочевины, в любом процентном количестве по массе (в пересчете на жидкую массу), в диапазоне, выбранном из группы, состоящей из следующих диапазонов: приблизительно от 2,00 до 3,00 мас.%, приблизительно от 1,00 до 5,00 мас.%, приблизительно от 0,50 до 7,50 мас.% и приблизительно от 0,01 до 10,00 мас.%.

Широкий перечень общепринятых растворителей и жидких соединений, которые можно использовать для растворения кристаллических (трихлорметил)пиридиновых соединений, и в этом качестве использовать как микроинкапсулированные гидрофобные добавки-ингибиторы кристаллообразования, включают ароматические растворители, в частности алкилзамещенные бензолы, такие как фракции ксилола или пропилбензола, и смешанные фракции нафталина и алкилнафталина; минеральные масла; керосин; диалкиламида жирных кислот, в частности диметиламида жирных кислот, такие как диметиламид каприловой кислоты; хлорированные алифатические и ароматические углеводороды, такие как 1,1,1-трихлорэтан и хлорбензол; сложные эфиры гликолевых производных, такие как ацетат n-бутилового, этилового или метилового эфира диэтиленгликоля и ацетат метилового эфира дипропиленгликоля; сложные эфиры, такие как 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол моноизобутират, кетоны, такие как изофорон и триметилциклогексанон (дигидроизофорон); и ацетатные продукты, такие как гексил или гептилацетат. Предпочтительные микроинкапсулированные растворители и соединения, которые можно использовать для предотвращения или ингибирования образования кристаллических (трихлорметил)пиридиновых соединений, представляют собой ксилол, алкилзамещенные бензолы, такие как пропилбензолные фракции, алкилнафталиновые фракции и 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол моноизобутират.

Нитрапиринсодержащие микрокапсулы, используемые в настоящем изобретении, могут быть получены реакцией поликонденсации полимерного изоцианата и полиамина с образованием полимочевинной оболочки. Способы микроинкапсулирования хорошо известны в данной области техники, и любой такой способ может быть использован в настоящем изобретении для получения композиции капсульной суспензии. В общем, композицию капсульной суспензии можно получать путем первого смешивания полимерного изоцианата с (трихлорметил)пиридином и/или другими низкоплавкими сельскохозяйственно активными веществами и, необязательно, со сверхгидрофобным соединением, таким как полимерное сверхгидрофобное соединение. Затем эту смесь объединяют с водной фазой, которая необязательно включает эмульгатор, для образования двухфазной системы. Органическую фазу эмульгируют в водную фазу путем приложения усилия сдвига до достижения желаемого размера частиц. Затем по каплям с перемешиванием добавляют водный сшивающий полиаминовый раствор для получения инкапсулированных частиц (трихлорметил)пиридина в водной суспензии. Альтернативно, для получения микрокапсул к водному раствору полиамина можно добавлять эмульсию масло-в-воде с приложением усилия сдвига. В некоторых вариантах осуществления микрокапсулы по изобретению могут быть получены способом обработки отдельными порциями, непрерывным способом обработки или комбинацией обработки порциями и непрерывной обработки.

Желаемый размер частиц и толщина капсульной оболочки будут зависеть от фактического применения. Обычно медианный объемный размер частиц в микрокапсулах с нитрапирином составляет приблизительно от 1 до 10 мкм, и толщина капсульной оболочки составляет приблизительно от 50 до 125 нм. В другом варианте осуществления, в котором требуется стабильность почвенной поверхности, желаемый размер частиц может составлять приблизительно от 1 до 5 мкм и толщина капсульной оболочки приблизительно от 75 до 125 нм. Микрокапсулы, содержащие гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования, обычно имеют медианный объемный размер частиц приблизительно от 1 до 10 мкм и толщину капсульной оболочки приблизительно от 10 до 40 нм или приблизительно от 20 до 30 нм.

В качестве примера в композиции также могут быть включены другие общепринятые добавки, такие как эмульгаторы, диспергирующие вещества, загустители, биоциды, антифризные вещества, пестициды, соли и пленкообразующие полимеры.

Диспергирующие и эмульгирующие вещества, известные как поверхностно-активные вещества или



сурфактанты, включают продукты конденсации алкиленоксидов с фенолами и органическими кислотами, алкиларилсульфонаты, модифицированные стироловые акриловые полимерные поверхностно-активные вещества, полиоксиалкиленовые производные сложных эфиров сорбитана, сложные эфиры спиртов, мыльные мыла, лигнинсульфонаты, поливиниловые спирты и т.п. Поверхностно-активные вещества обычно используют в количестве приблизительно от 1 до 20 мас.% в пересчете на массу композиции микрокапсульной суспензии.

Весовое соотношение суспендированных фаз к водной фазе в композиции микрокапсульной суспензии по настоящему изобретению зависит от желаемой концентрации (трихлорметил)пиридинового соединения в конечной композиции. Обычно весовое соотношение составляет приблизительно от 1:0,75 до 1:20. Обычно желаемое соотношение составляет приблизительно от 1:1 до приблизительно до 1:7 и предпочтительно находится в диапазоне приблизительно от 1:1 до 1:4. Соотношение также может быть в диапазоне приблизительно от 1:1 до 1:2.

Присутствие (трихлорметил)пиридинового соединения подавляет нитрификацию аммонийного азота в почве или ростовой среде путем ингибирования активности определенных почвенных микроорганизмов, что предотвращает быструю потерю аммонийного азота из его источников, таких как азотные удобрения, органические азотные компоненты и/или органические удобрения и т.п.

Обычно композиции микрокапсульных суспензий по настоящему изобретению применяют таким образом, чтобы количество (трихлорметил)пиридинового соединения, вносимого в почву или среду для выращивания, составляло приблизительно от 0,5 до 1,5 кг/га, предпочтительно в количестве приблизительно от 0,58 до 1,2 кг/га. Предпочтительное количество может определяться желательным применением с учетом таких факторов, как уровень pH и температура почвы, тип почвы и режим применения.

Композиции микрокапсульных суспензий по настоящему изобретению могут быть использованы любым способом, который будет полезен для рассматриваемой культуры. В одном варианте осуществления композицию микрокапсульной суспензии применяют для ростовой среды ленточным или рядковым внесением. В другом варианте осуществления композицию вносят или смешивают с ростовой средой перед посевом или пересадкой желаемой растительной культуры. Еще в одном варианте осуществления композицию можно вносить в зону корней выращиваемых растений.

Дополнительно композиции микрокапсульных суспензий можно применять вместе с внесением азотных удобрений. Композицию можно вносить до, после или одновременно с внесением удобрений.

Композиции микрокапсульных суспензий по настоящему изобретению имеют дополнительное преимущество, заключающееся в их стабильности, достаточной для внесения на поверхность почвы, без добавления дополнительного количества воды или механического заделывания для смешивания композиции с почвой; в некоторых вариантах осуществления композиция может находиться на поверхности почвы в течение нескольких дней или даже недель. Альтернативно, композиции по настоящему изобретению можно заделывать в почву непосредственно при их внесении, если это желательно.

Композиции микрокапсульных суспензий по настоящему изобретению обычно имеют концентрацию (трихлорметил)пиридинового соединения в количестве приблизительно от 5, предпочтительно приблизительно от 10 и более предпочтительно приблизительно от 15 до 40, обычно приблизительно до 35, предпочтительно приблизительно до 30 и более предпочтительно приблизительно от 25 до 27 мас.% от общей массы композиции микрокапсульной суспензии. Композиции микрокапсульных суспензий необязательно смешивают с одним или несколькими растворителями и/или водой для получения желательной концентрации для применения.

Композиции для обработки почвы могут быть получены путем диспергирования, нанесения покрытия на удобрение или пропитывания композицией микрокапсульной суспензии удобрения, такого как аммонийное или органическое азотное удобрение. Полученная в результате композиция удобрения может быть использована как таковая или может быть модифицирована путем разбавления дополнительным азотным удобрением или инертным твердым носителем с получением композиции, содержащей любое желаемое количество активного вещества для обработки почвы.

Подготовку почвы с использованием композиций микрокапсульных суспензий по настоящему изобретению можно проводить любым способом, включая механическое смешивание с почвой; нанесение на поверхность почвы и последующее заделывание в почву или вспашка до желаемой глубины; или путем непосредственного внесения в почву такими способами, как инъекция, опрыскивание, опудривание или орошение. Для применения путем орошения композиции могут быть введены в оросительную воду в подходящем количестве для проникновения (трихлорметил)пиридинового соединения на желательную глубину до 6 дюймов (15,24 см).

Неожиданно было обнаружено, что внесенные в почву композиции микрокапсульных суспензий по настоящему изобретению имеют преимущества по сравнению с другими препаратами нитрапирина, особенно с неинкапсулированными вариантами. Предполагалось, что высвобождение нитрапирина из инкапсулированной композиции будет недостаточным для достижения такой же эффективности, как у неинкапсулированных вариантов, поскольку диффузия из капсулы происходит слишком медленно для получения биологического эффекта, но фактически был показан противоположный эффект.

Регулируемое высвобождение нитрапирина в композициях микрокапсульных суспензий по настоящему изобретению обладает определенными преимуществами по сравнению с применением неинкапсулированного нитрапирина. Во-первых, можно уменьшать количество нитрапирина, так как он более эффективно высвобождается в почву в течение более продолжительного периода времени. Во-вторых, композиции микрокапсульных суспензий по настоящему изобретению можно наносить и оставлять на поверхности для естественного проникновения в почву без необходимости механического заделывания, если это желательно.

В некоторых вариантах осуществления микроинкапсулированные гидрофобные добавки-ингибиторы кристаллообразования добавляют в водную фазу композиций микрокапсульных суспензий, которые включают нитрапирин для снижения скорости образования и/или роста кристаллов в водной фазе при определенных условиях температуры и/или хранения. В некоторых вариантах осуществления микроинкапсулированные гидрофобные добавки-ингибиторы кристаллообразования, добавленные после появления кристаллов нитрапирина, могут обеспечить как уменьшение кристаллов, так и замедление роста кристаллов при температуре и/или условиях хранения, которые достоверно ускоряют рост кристаллов. В некоторых примерах вариантов осуществления микроинкапсулированные гидрофобные добавки-ингибиторы роста кристаллов, включают по меньшей мере одно масло, и добавляются к водной фазе композиций после образования содержащих нитрапирин микрокапсул.

В некоторых случаях композиции микрокапсульных суспензий могут иметь кристаллы нитрапирина перед введением в водную фазу каких-либо гидрофобных добавок, ингибирующих кристаллообразование. Эти суспензии могут быть обработаны одним или несколькими инкапсулированными и/или неинкапсулированными гидрофобными добавками-ингибиторами кристаллообразования путем добавления их к водной фазе суспензии для уменьшения или удаления кристаллов в течение некоторого периода времени.

Композиции по настоящему изобретению включают концентраты микрокапсульных суспензий, суспендированных в водном растворе, при этом микрокапсулы включают по меньшей мере один сельскохозяйственно активный ингредиент с низкой температурой плавления и по меньшей мере одно сверхгидрофобное соединение. Водная фаза может включать по меньшей мере один неионный полимер и по меньшей мере одну или несколько микроинкапсулированных гидрофобных добавок-ингибиторов кристаллообразования, которые впоследствии добавляют к композициям для стабилизации активных ингредиентов в отношении роста кристаллов в однородной водной фазе. В суспензиях высоконагруженных нитрапирином капсул, содержащих активный ингредиент в количестве более чем приблизительно 150 г/л, более чем приблизительно 200 г/л, более чем приблизительно 220 г/л, более чем приблизительно 220 г/л, более чем приблизительно 240 г/л, более чем приблизительно 260 г/л, более чем приблизительно 280 г/л, или более чем приблизительно 300 г/л, могут образовываться кристаллы нитрапирина в водной фазе при температуре приблизительно от 15 приблизительно до 55°C. В некоторых условиях с течением времени содержание таких кристаллов может составлять до 0,5 мас.% или больше от общей массы микрокапсульных суспензий. Кристаллы могут образовываться при значениях температуры, включающих, например, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 и 55°C. Микроинкапсулированные гидрофобные добавки-ингибиторы кристаллообразования, описанные в настоящем изобретении, обеспечивают значительную физическую стабильность путем предотвращения или уменьшения образования кристаллов в водной фазе высоконагруженных нитрапирином композиций микрокапсульных суспензий в течение более длительного периода времени по сравнению с немикрокапсулированными гидрофобными добавками-ингибиторами кристаллообразования.

Например, добавленные микроинкапсулированные гидрофобные добавки-ингибиторы кристаллообразования, которые представляют собой ароматические растворители, включают такие вещества, как ароматическая жидкость Aromatic 100, также называемая сольвент-нафта, или легкие ароматические вещества; ароматическая жидкость Aromatic 150, также называемая сольвент-нафта, тяжелые ароматические вещества, высококипящая ароматическая нафта типа II, тяжелая ароматическая сольвент-нафта, углеводороды, C10-ароматические углеводороды, >1% нафталина, A150, S150 (Solvesso 150) и жидкость Aromatic 200, также называемая сольвент-нафта, тяжелые ароматические вещества, высококипящая ароматическая нафта типа II, тяжелая ароматическая сольвент-нафта, углеводороды, C10-13-ароматические углеводороды, >1% нафталина, A200 и S200 (Solvesso 200).

Микроинкапсулированные ароматические растворители, используемые в некоторых вариантах осуществления, представляют собой нафталин-обедненные продукты ("ND") или содержат меньше 1% нафталина. Указанные микроинкапсулированные растворители можно добавлять в композицию микрокапсульной суспензии перед образованием кристаллов в качестве профилактического средства или добавлять в композицию микрокапсульной суспензии после образования кристаллов в качестве корректирующего средства для удаления или уменьшения кристаллов.

Иллюстративные варианты композиций микрокапсульных суспензий по настоящему изобретению могут дополнительно включать любую комбинацию стабилизаторов, загустителей, диспергирующих веществ, биоцидов, поверхностно-активных веществ, пластификаторов и/или растворителей, известных

специалистам в данной области, для адаптации вязкости, текучести, плотности, толщины и/или стабильности композиций.

Дополнительно композиции микрокапсульных суспензий по настоящему изобретению можно комбинировать или использовать совместно с пестицидами, включая артроподициды, бактерициды, фунгициды, гербициды, инсектициды, митициды, нематоциды, ингибиторы нитрификации, такие как дициандиамид, ингибиторы уреазы, такие как N-(n-бутил)триамид тиофосфорной кислоты и т.п., или пестицидные смеси и смеси указанных веществ. Применяемую в этих целях композицию микрокапсульной суспензии по настоящему изобретению можно получать в виде баковой смеси с желаемым пестицидом (пестицидами) или можно применять указанные вещества последовательно.

Примеры гербицидов включают без ограничения ацетохлор, алахлор, аминопиралид, атразин, беноксацил или бромоксирил, карфентразон, хлорсульфурон, клодинафоп, клопиралид, дикамбу, диклофоп-метил, диметенамид, феноксапроп, флукарбазон, флуфенацет, флуметсулам, флумиклопик, флуоксипир, глюфозинат-аммоний, глифосат, галосульфурон-метил, имазаметабенз, имазамокс, имазапин, имазахин, имазаетапир, изоксафлутозол, квиномак, МСРА, МСР-амин, МСР-сложный эфир, мефеноксам, мезотрион, метолахлор, s-метолахлор, метрибузин, метсульфурон метил, никосульфурон, паракват, пендиметалин, пиклорам, примисульфурон, пропоксикарбазон, просульфурон, пирафлуфен этил, римсульфурон, силмазин, сульфосульфурон, тралкоксидим, триаллат, триасульфурон, трибенурон, триклопир, трифлуралин, 2,4-D, 2,4-D-амин, 2,4-D-сложный эфир и т.п.

Примеры инсектицидов включают без ограничения 1,2-дихлорпропан, 1,3-дихлорпропен, абамектин, ацефат, ацеквиноцил, ацетамиприд, ацетион, ацетопрол, акринатрин, акрилонитрил, аланикарб, альдикарб, альдоксикарб, алдрин, аллетрин, аллосамидин, аллилксикарб, альфа-циперметрин,  $\alpha$ -экдизон, амидитион, амидофлумет, аминокарб, амитон, амитраз, анабазин, окись мышьяка, атидатион, азадирахтин, азаметифос, азинфос-этил, азинфос-метил, азобензол, азоциклотин, азотоат, гексафторасиликат бария, бартрин, бенклотиаз, бендиокарб, бенфуракарб, беноксафос, бенсультап, бензоксимат, бензилбензоат, бета-цифлутрин, бета-циперметрин, бифеназат, бифентрин, бинапакрил, биоаллетрин, биоэтанометрин, биоперметрин, бистрифлурон, буру, борную кислоту, бромфенвинфос, бром-ДДТ, бромциклен, бромфос, этилбромфос, бромпропилат, буфенкарб, бупрофезин, бутакарб, бутадитиофос, бутоксикарбосим, бутанат, бутоксикарбосим, кадусафос, арсенат кальция, полисульфид кальция, камфехлор, карбанолат, карбарил, карбофуран, дисульфид углерода, четыреххлористый углерод, карбофенотион, карбосульфат, картап, хинометионат, хлорантранилпрол, хлорбензид, хлорбициклен, хлордан, хлордекон, хлордимеформ, хлорэтоксифос, хлорфенапир, хлорфенетол, хлорфензон, хлорфенсульфид, хлорфенвинфос, хлорфлуазурон, хлормефос, хлорбензилат, хлороформ, хлориебуформ, хлорметиурон, хлорпикрин, хлорпропилат, хлорфоксим, хлорпразиофос, хлорпирифос, хлорпирифос метил, хлортиофос, хромафенозид, цинерин I, цинерин II, цисметрин, клоэтокарб, клофентезин, клозантел, клотианидин, ацетоарсенит меди, арсенат меди, нафтенат меди, олеат меди, кумафос, кумитоат, кротамитон, кротоксифос, круентарен А и В, круфомат, криолит, цианофенфос, цианофос, цианатоат, циклетрин, цифлуметофен, цифлутрин, цигалотрин, цигекстин, циперметрин, цифентрин, циромазин, цитиоат, d-лимонен, дазомет, DBCP, DCIP, DDT, декарбофурафуран, дельтаметрин, демефион, демафион O, демефион S, деметон, деметон-метил, деметон O, деметон O-метил, деметон S, деметон S-метил, деметон S-метилсульфон, дифентиурон, диалифос, диамидафос, диазинон, дикатон, дихлокфентион, дихлофлуанид, дихлорфос, ди-кофол, дикрезил, дикротофос, дицикланил, диелдрин, диенохлор, дифловидазин, дифлубензурон, дилор, дилфлутрин, димефлутрин, димефокс, диметан, диметоат, диметрин, диметилвинфос, диметилан, динекс, динобутон, динокап, динокап 4, динокап 6, диноктон, динопентон, динопроп, динозам, диносурфен, динотефуран, динотербон, диофенолан, диоксабензофос, диоксакарб, диоксатион, дифенилсульфон, дисульфирам, дисульфотон, дитикрофос, DNOC, дофенапин, дорамектин, экдистерон, эмаектин, ЕМРС, эмпентрин, эндосульфат, эндотион, эндрин, EPN, эпофенонан, эриномектин, эсфенвалерат, этафос, этиофенкарб, этион, этипрол, этиоат метил, этопрофос, этил DDD, этилформиаат, этилендибромид, этилендихлорид, этиленоксид, этофенпрокс, этоксазол, этримфос, EXD, фамфур, фенамифос, феназафлор, феназахин, фенбутатин оксид, фенхлорфос, фенетакарб, фенфлутрин, фенитротрион, фенобукарб, фенотиокарб, феноксакарб, феноксикарб, фенпиритрин, фенпропатрин, фенпироксимат, фенсон, фенсульфотион, фентион, фентион этил, фентрифанил, фенвалерат, фипронил, флониокарид, флуакрипирим, флуазурон, флубендиамид, флубензимин, флукофуран, флубендиамид, флуциклоксурон, флуцитринат, флуенетил, флуфенерим, флуфеноксурон, флуфенпрокс, флуметрин, фторбензид, флувалинат, фонофос, форметанат, формотион, формапаранат, фосметилян, фоспират, фостиазат, фостиетан, фостиетан, фуратиокарб, фуретрин, фурфурал, гамма-цигалотрин, гамма-HCH, галфенпрокс, галофенозид, HCH, HEOD, гептахлор, гептенофос, гетерофос, гексафлумурон, гексотиазокс, HHDN, гидрамидон, гидроген цианид, гидропрен, гикванарб, имициафос, имидаклоприд, имипротрин, индоксакарб, иодометан, IPSP, изамидофос, изазофос, изобензан, изокарбофос, изодрин, изофенфос, изопрокарб, изопропиолан, изотиоат, изоксатион, ивермектин жасмолин I, жасмолин II, йодфенпрос, ювенильный гормон I, ювенильный гормон II, ювенильный гормон III, келеван, кинопрен, лямбда цигалотрин, арсенат свинца, лепимектин, лептофос, лептофос, линдан, лиримфос, луфенурон, литидатион, малатион, малонобен, мазидокс, мезакарбам, меарфон, меназон, мефосфолан, меркурия хлорид, месульфен, месульфенфос, метафлумизон, метам,

метакрифос, метамидофос, метидатион, метиокарб, метокротофос, метомил, метопрен, метоксихлор, метоксифенозид, метилбромид, метилизотиоцианат, метилхлороформ, метиленхлорид, метофлутрин, метолкарб, метоксадиазон, мевинфос, мексакарбат, милбемиктин, милбемиктин оксим, мипафокс, мирекс, MNAF, монокротофос, морфотион, оксидектин, нафталофос, налед, нафталин, никотин, нифлуридин, никкомицины, нитенпирам, нитиазин, нитрилакарб, новалурон, новифлумурон, ометоат, оксамил, оксидеметон метил, оксидепрофос, оксидисульфотон, парадихлобензол, паратион, паратион метил, пенфлу-рон, пентахлорфенол, перметрин, фенкаптон, фенотрин, фентоат, форат, фосалон, фосфолан, фосмет, фоснихлор, фолсфамидон, фосфин, фосфокарб, фоксим, фоксим метил, пириметафос, пиримикарб, пиримифос этил, пиримифос метил, арсенит калия, тиоцианат калия, pp' DDT, праллетрин, прекоцен I, прекоцен II, прекоцен III, примидофос, проклонол, профенофос, профлутрин, промазил, промекарб, пропафос, пропаргит, пропетамфос, пропоксур, протидатион, протиофос, протоат, протрифенбут, пираклофос, пирафлупрол, пиразофос, пиресметрин, пиретрин I, пиретрин II, пиридабен, пиридалил, пиридафентион, пирифлухиназон, пиримидифен, пиритомат, пирипрол, пирипроксифен, квассия, хинальфос, хинальфос, хинальфос метил, хинотион, квантифай, рафоксанид, ресметрин, ротенон, риания, сабадилла, шрадан, селамектин, силафлуофен, арсенит натрия, фторид натрия, гексафторсиликат натрия, тиоцианат натрия, спинеторам, спиносад, спиродиклофен, спиромесифен, спиротетрамат, сулькофурун, сульфирам, сульфлурамид, сульфотеп, сера, сульфурилфторид, сульпрофос, тау флувалинат, тазимкарб, TDE, тебуфенозид, тебуфенпирад, тебупиримфос, тефлубензурун, тефлутрин, темефос, TEPP, тераллетрин, тербуфос, тетра-хлорэтан, тетрахлорвинфос, тетрадифон, тетраметрин, тетранактин, тетрасуль, тета-циперметрин, тиаклоприд, тиаметоксам, тикрофос, тиокарбоксим, тиоциклам, тиодикарб, тиофанокс, тиометон, тионазин, тиохинокс, тиосультап, турингиензин, толфенпирад, тралометрин, трансфлутрин, трансперметрин, триартен, триазамат, триазофос, трихлорфон, трихлорметафос 3, триклонат, трифенофос, трифлумурон, триметакарб, трипрен, вамидотион, вамидотион, ванилипрол, ванилипрол, ХМС, ксиллилкарб, зета-циперметрин и золапрофос.

Дополнительно можно использовать любую комбинацию из одного или нескольких указанных выше пестицидов.

Дополнительно для осуществления изобретения можно использовать химический препарат защиты растений Ринаксипир (Rynaxypur™, торговая марка DuPont), представляющий собой антралиловый диамид (хлорантранилипрол).

Используемое в тексте изобретения понятие "приблизительно" следует понимать как плюс или минус 10% от указанного значения, например, выражение "приблизительно 1,0" включает значения от 0,9 до 1,1.

Последующие примеры представлены для иллюстрации настоящего изобретения. Примеры не предназначены для ограничения объема настоящего изобретения, и их не следует интерпретировать таким образом. Количественные показатели приведены в массовых частях или процентах от массы, если не указано иное.

#### Примеры

Высоконагруженные нитрапирином капсульные композиции, содержащие гидрофобные добавки-ингибиторы кристаллообразования (микроинкапсулированные и/или немикроинкапсулированные), были получены путем микроинкапсулирования эмульсий масло-в-воде. Были подготовлены, как описано в изобретении, следующие образцы: 1) немикроинкапсулированный Aromatic 200 ND от 2,4 до 5,3 мас.%; 2) микроинкапсулированный Aromatic 200 ND от 5,0 до 6,7 мас.% (жидкая основа) в присутствии немикроинкапсулированного Aromatic 200 ND в количестве от 0 до 2,4 мас.%; 3) немикроинкапсулированный Aromatic 150 ND в количестве 4,8 мас.%; и 4) микроинкапсулированный Aromatic 100 ND в количестве от 5,0 до 7,0 мас.% (жидкая основа).

Методика получения микрокапсульной суспензии (CS) Aromatic 200 ND (или Aromatic 100 ND): композиции микрокапсульной суспензии Aromatic 200 ND (или Aromatic 100 ND) приведены в табл. 1. Масляную фазу получали путем смешивания растворителя Aromatic 200 ND (или Aromatic 100 ND) и PAPI 27 при температуре окружающей среды. Водную фазу получали путем смешивания PVA, Metasperse 500L, Proxel GXL и противовспенивающего вещества при температуре окружающей среды. Затем масляную фазу объединяли с водной фазой и пропускали через устройство с высоким усилием сдвига для эмульсификации, с достижением среднего диаметра частиц ( $D_{50}$ ) 3 мкм. Затем к эмульсии добавляли водный раствор этилендиамина в надлежащих условиях смешивания и получали микрокапсульную суспензию Aromatic 200 ND (или Aromatic 100 ND).

Таблица 1

Композиция капсульной суспензии Aromatic 200 ND (или Aromatic 100 ND)

Компонент	Источник	Масса, %
Aromatic 200 ND (or Aromatic 100 ND)	Exxon Mobile	50,0
Полимерный метилendifенил–диизоцианат (MDI) PAPI–27	Dow Chemical	1,68
Этилендиамин (30%)	Huntsman	1,23
PVA (Selvol 205 p–p 21%)	Brenntag	10,4
Metaspere 500L	Croda	0,9
Противовспенивающее вещество	Harcros	0,14
Proxel	Arch Chemicals	0,11
Вода для равновесия	Местный источник	35,54
<b>Всего</b>		<b>100</b>

Приготовление концентрата капсульной суспензии (CSC): композиция CSC нитрапирина приведена в табл. 2. Масляную фазу получали путем смешивания технического нитрапирина, полимера Indopol H и PAPI 27 при температуре от 75 до 100°C. Водную фазу получали путем смешивания PVA, Metaspere 500L, Proxel GXL, воды и противовспенивающего вещества при 60-90°C. Затем масляную фазу объединяли с водной фазой и пропускали через устройство с высоким усилием сдвига для эмульгирования, чтобы получить желаемый средний размер частиц ( $D_{50}$ ) приблизительно 3 мкм. Затем к эмульсии при перемешивании с низким усилием сдвига добавляли водный раствор этилендиамина с получением концентрата капсульной суспензии (CSC) нитрапирина.

Таблица 2

Композиция концентрата капсульной суспензии (CSC) нитрапирина

Ингредиент	Источник	Масса, %
Нитрапирин	Dow AgroScience	38,2
Полимерный метилendifенил–диизоцианат (MDI) PAPI–27	Dow Chemical	8,0
Этилендиамин (30%)	Huntsman	6,3
PVA (Selvol 205 p–p 21%)	Brenntag	9,8
Metaspere 500L	Croda	2,9
Indopol H–15	Ineos Olefins and Polymers	1,0
Противовспенивающее вещество	Harcros	0,1
Proxel	Arch Chemicals	0,1
Вода для равновесия	Местный источник	33,6
<b>Всего</b>		<b>100</b>

Приготовление образца капсульной суспензии с высокой нагрузкой нитрапирином.

Для получения конечных композиций концентрат капсульной суспензии (CSC) нитрапирина смешивали с ксантановой камедью Kelzan S (в виде водного раствора 1,5 или 2,0 мас.%), с пропиленгликолем, растворителем Aromatic 200 ND (или растворителем Aromatic 150 ND), и/или с предварительно приготовленной капсульной суспензией A-200 ND, или с предварительно приготовленной капсульной суспензией A-100 ND и с необходимым количеством воды. Полученные таким образом образцы описаны в табл. 3. В образцах 1, 2, контрольном образце А и контрольном образце В использовали одну и ту же партию CSC. В образцах 3, 4, контрольном С и контрольном D использовали другую партию CSC. В образцах 5 и 6 использовали третью партию CSC.

Композиция капсульных суспензий с высокой нагрузкой нитрапирином

Образец	CSC <sup>1</sup> нитрапирина	Немикр окапсул ированный раствор итель A-200 ND	Капсул ьяная суспенз ия A-200 ND	Немикр окапсу лирован анный раство ритель A-150 ND	Капс ульная суспе нзия A- 100 ND	Пропил енглико ль	Kelzan S (раство р 1,5%)	Kelzan S (раств ор 2%)	Вода для равно весья
1	66,90%	0%	10,00%	0%	0%	10,3%	10,0%	0%	2,8%
2	67,20%	2,40%	10,00%	0%	0%	10,0%	10,0%	0%	0,4%
3	68,00%	0%	10,20%	0%	0%	10,0%	10,3%	0%	1,5%
4	67,90%	0%	13,40%	0%	0%	8,2%	10,4%	0%	0%
5	68,60%	0%	0%	0%	10%	10,0%	0%	7,4%	4,0%
6	68,60%	0%	0%	0%	14%	10,0%	0%	7,4%	0%
Контр оль А	67,90%	2,80%	0%	0%	0%	10,0%	10,1%	0%	9,2%
Контр оль В	69,40%	5,20%	0%	0%	0%	10,4%	0%	7,1%	7,9%
Контр оль С	68,10%	5,30%	0%	0%	0%	10,6%	0%	3,6%	12,2%
Контр оль D	69,40%	0%	0%	4,80%	0%	10,1%	10,5%	0%	5,3%

<sup>1</sup> Количество нитрапирина, содержащегося в перечисленных образцах, находится в диапазоне от 25,55 до 26,51 мас.%.

Образцы 1, 2, 3, 4, 5 и 6 из табл. 3 содержат микроинкапсулированные гидрофобные добавки-ингибиторы кристаллообразования. Эти образцы подвергали испытанию на устойчивость к кристаллообразованию через разные интервалы времени и при разных значениях температуры и сравнивали с контрольными образцами А, В, С и D, которые содержали только жидкую гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования и не содержали микроинкапсулированную добавку-ингибитор кристаллообразования. В некоторых проведенных испытаниях в образцы вносили небольшое количество промытых частиц морского песка (от фирмы Fisher Scientific), чтобы стимулировать образование кристаллов. Результаты испытаний на влажное просеивание этих образцов приведены в табл. 4. В образцах, содержащих инкапсулированные гидрофобные добавки-ингибиторы кристаллообразования, было выявлено минимальное количество (<0,1 мас.%) некристаллического остатка, тогда как в 4 контрольных образцах (А, В, С и D), содержащих только жидкие гидрофобные добавки-ингибиторы кристаллообразования (т.е. неинкапсулированные гидрофобные добавки-ингибиторы кристаллообразования), было выявлено образование кристаллического остатка на нежелательном уровне (>0,1 мас.%). Наличие кристаллических твердых веществ в тестируемых образцах после хранения можно легко определить с помощью микроскопического исследования в поляризованном свете.

Как показано в табл. 4, для определения содержания кристаллов в образцах при хранении использовали следующую методику влажного просеивания: приблизительно 20 г образца добавляли в стеклянный стакан, содержащий от 100 до 200 г водопроводной воды. Раствор перемешивали с помощью стеклянной палочки и затем пропускали через сито с ячейкой 100 (149 мкм). Стакан промывали дополнительной водой и промывочный раствор также пропускали через сито. Для промывки и удаления неплотных агломератов образец на сите поливали водопроводной водой в течение приблизительно 30 с. Оставшийся на сите осадок промывали на тарированном бумажном фильтре и подвергали вакуумной фильтрации. Эту фильтровальную бумагу с образцом оставляли для сушки в лабораторном шкафу в течение по меньшей мере 4 ч, а затем повторно взвешивали. Процентное содержание остатка рассчитывали с помощью следующего уравнения (1):

$$(1) \text{ процент остатка} = \frac{\text{фильтровальная бумага и масса остатка после сушки (г)} - \text{масса фильтровальной бумаги (г)}}{\text{общая масса просеянного образца (г)}}$$

Ускоренное испытание на стабильность при хранении								
Образец	Остаток после влажного просеивания, ячейка сита 100 (мас.%)< 0,1 мас.% и отсутствие кристаллов=Прошел						Наличие кристаллообразования	Результаты испытания
	2 недели t° окружающей среды (без песка)	2 недели t° окружающей среды (с песком)	2 недели 54°С (без песка)	2 недели 54°С (с песком)	4 недели 40°С (без песка)	8 недель 40°С (без песка)		
1	0,07% <sup>1</sup>	0,09% <sup>1</sup>	0,07% <sub>1</sub>	0,09% <sup>1</sup>	0,06% <sub>1</sub>	0,07% <sub>1</sub>	Нет	Прошел
2	0,07% <sup>1</sup>	0,08% <sup>1</sup>	0,07% <sub>1</sub>	0,09% <sup>1</sup>	0,07% <sub>1</sub>	0,07% <sub>1</sub>	Нет	Прошел
3	0,06% <sup>1</sup>	n/t	0,05% <sub>1</sub>	0,03% <sup>1</sup>	0,03% <sub>1</sub>	0% <sup>1</sup>	Нет	Прошел
4	0,05% <sup>1</sup>	n/t	0,06% <sub>1</sub>	n/t	0,03% <sub>1</sub>	0% <sup>1</sup>	Нет	Прошел
5	n/t	0%	n/t	0,06% <sup>1</sup>	n/t	n/t	Нет	Прошел
6	n/t	0%	n/t	0,06% <sup>1</sup>	n/t	n/t	Нет	Прошел
Контроль А	0,05% <sup>1</sup>	n/t <sup>3</sup>	0,06% <sub>1</sub>	n/t	0,24% <sub>2</sub>	n/t	Да	Не прошел
Контроль В	0,07% <sup>1</sup>	0,09% <sup>1</sup>	0,08% <sub>1</sub>	0,14% <sup>2</sup>	0,07% <sub>1</sub>	0,08% <sub>1</sub>	Да	Не прошел
Контроль С	0,06% <sup>1</sup>	n/t	0,06% <sub>1</sub>	0,1% <sup>2</sup>	0,05% <sub>1</sub>	0,14% <sup>2</sup>	Да	Не прошел
Контроль D	0,06% <sup>1</sup>	n/t	0,12% <sub>2</sub>	n/t	0,03% <sub>1</sub>	0% <sup>1</sup>	Да	Не прошел

<sup>1</sup> образовались некристаллические твердые вещества;

<sup>2</sup> образовались кристаллические твердые вещества;

<sup>3</sup> n/t - тестирование не проводилось.

Несмотря на приведенные примеры и подробное изложение новой техники в разделе описания, настоящее описание следует рассматривать как иллюстративное и не ограничительное по характеру. Следует понимать, что были показаны и описаны только предпочтительные варианты осуществления, и что все изменения и модификации, которые соответствуют сущности новой техники, должны быть защищенными. Новая техника была проиллюстрирована с использованием конкретных примеров, теоретических аргументов, расчетов и иллюстраций, и эти иллюстрации и последующее обсуждение никоим образом не должны интерпретироваться как ограничение объема изобретения. Все патенты, патентные заявки и ссылки на тексты, научные ссылки, публикации и т.п., упомянутые в настоящем изобретении, включены в него посредством ссылки в полном объеме.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция ингибитора нитрификации в форме микрокапсульной суспензии, включающая:

(а) первую суспендированную фазу из множества микрокапсул с частицами, медианный объемный размер которых составляет от приблизительно 1 до приблизительно 10 мкм, где указанные микрокапсулы включают:

(1) микрокапсульную оболочку, полученную реакцией межфазной поликонденсации между полимерным изоцианатом и полиамином с образованием полимочевинной оболочки;

(2) по меньшей мере одно (трихлорметил)пиридиновое соединение в качестве ингибитора нитрификации, инкапсулированное в полимочевинную оболочку;

(б) вторую суспендированную фазу из множества микрокапсул с частицами, медианный объемный размер которых составляет от приблизительно 1 до приблизительно 10 мкм, и указанные микрокапсулы включают:

(1) микрокапсульную оболочку, полученную реакцией межфазной поликонденсации между полимерным изоцианатом и полиамином с образованием второй полимочевинной оболочки;

(2) по меньшей мере одну гидрофобную добавку, представляющую собой ингибитор кристаллообразования, инкапсулированную во вторую полимочевинную оболочку; и

(с) водную фазу.

2. Композиция ингибитора нитрификации по п.1, в которой водная фаза дополнительно включает по меньшей мере один дополнительный ингредиент, выбранный из группы, состоящей из диспергирующих веществ, эмульгаторов, реологических добавок, противовспенивающих веществ, биоцидов, анти-

фризных добавок и их смеси.

3. Композиция ингибитора нитрификации по п.1, в которой (трихлорметил)пиридиновое соединение включает 2-хлор-6-(трихлорметил)пиридин.

4. Композиция ингибитора нитрификации по п.1, где указанная композиция дополнительно включает сельскохозяйственно активный ингредиент, выбранный из группы, состоящей из артроподицидов, бактерицидов, фунгицидов, гербицидов, инсектицидов, митицидов, нематоцидов, удобрений, дициандиамида, ингибиторов уреазы и пестицидных смесей указанных веществ.

5. Композиция ингибитора нитрификации по п.3, указанная композиция включает 2-хлор-6-(трихлорметил)пиридин в количестве от приблизительно 15 до приблизительно 40 мас.%.

6. Композиция ингибитора нитрификации по п.1, дополнительно включающая по меньшей мере одно полимерное сверхгидрофобное соединение.

7. Композиция ингибитора нитрификации по п.6, в которой полимерное сверхгидрофобное соединение включает полибутен.

8. Композиция ингибитора нитрификации по п.1, где указанная композиция включает гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования в количестве от приблизительно 1,0 до приблизительно 10,0 мас.%.

9. Композиция ингибитора нитрификации по любому из пп.1 и 8, в которой гидрофобная добавка-ингибитор кристаллообразования представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, включающей ароматические растворители и 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол моноизобутират.

10. Композиция ингибитора нитрификации по п.9, в которой ароматические растворители включают легкие ароматические соединения, обедненные нафталином легкие ароматические соединения, тяжелые ароматические соединения и/или обедненные нафталином тяжелые ароматические соединения.

11. Композиция ингибитора нитрификации по п.2, в которой водная фаза включает эмульгатор в количестве от приблизительно 1,0 до приблизительно 10 мас.%.

12. Композиция ингибитора нитрификации по п.11, в которой эмульгатор является неионным полимерным поверхностно-активным веществом, выбранным из группы, состоящей из поливиниловых спиртов.

13. Композиция ингибитора нитрификации по п.2, в которой диспергирующее вещество представляет собой модифицированное стирол-акриловое полимерное поверхностно-активное вещество.

14. Композиция ингибитора нитрификации по п.1, дополнительно включающая немикрокапсулированную гидрофобную добавку-ингибитор кристаллообразования в количестве от приблизительно 0 до приблизительно 5 мас.%.

15. Композиция ингибитора нитрификации по п.1, где указанная композиция включает водную фазу от приблизительно 40 до приблизительно 70 мас.%.

