

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043243**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.04.28

(21) Номер заявки
202191329

(22) Дата подачи заявки
2019.11.18

(51) Int. Cl. *A01N 43/40* (2006.01)
A01N 43/54 (2006.01)
A01N 37/22 (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01)
A01N 25/30 (2006.01)

(54) СОСТАВ НА ОСНОВЕ ПАРАКВАТА

(31) 16/194,624

(32) 2018.11.19

(33) US

(43) 2021.09.16

(86) PCT/EP2019/081615

(87) WO 2020/104359 2020.05.28

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**СИНГЕНТА КРОП ПРОТЕКШН АГ
(CH)**

(72) Изобретатель:
**Томсон Ниялл Рей (GB), Нелсон Кинг
(US), Тоуви Айан Дэвид, Рэмзи Гай
(GB)**

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

(56) WO-A1-9734484

Zahid Hussain et al: "STUDIES ON EFFICACY OF DIFFERENT HERBICIDES AGAINST WEEDS IN POTATO CROP IN PESHAWAR", Pak. J. Bot., 1 January 2013 (2013-01-01), pages 487-491, XP55657720, Retrieved from the Internet: URL: <https://pdfs.semanticscholar.org/f56b/ed704e020841ee3a84dlfe00d960cde917c6.pdf> [retrieved on 2020-01-14], abstract, tables 1-3

WO-A1-9100010
US-A-4875927

(57) Изобретение относится к пестицидным эмульсиям, содержащим водную непрерывную фазу, содержащую паракват и по меньшей мере один поливиниловый спирт или производное поливинилового спирта, дисперсную масляную фазу, пестицидный активный ингредиент и по меньшей мере два полимерных поверхностно-активных вещества, выбранных из сложного эфира сорбитана и этоксилированного сложного эфира сорбитана. Оно также относится к применению пестицидной эмульсии для контроля нежелательной растительности.

B1**043243****043243****B1**

Настоящее изобретение относится к пестицидным эмульсиям, содержащим водную непрерывную фазу, содержащую паракват и по меньшей мере один поливиниловый спирт или производное поливинилового спирта, дисперсную масляную фазу, пестицидный активный ингредиент и по меньшей мере два полимерных поверхностно-активных вещества, выбранных из сложного эфира сорбитана и этоксилированного сложного эфира сорбитана. Оно также относится к применению пестицидной эмульсии для контроля нежелательной растительности.

Паракват представляет собой неселективный, безосадочный контактный гербицид, который применяют для контроля широколистных сорняков и трав и который ингибирует рост клеточных мембран растений. Паракват обычно применяют в форме дихлоридной соли параквата.

Бутафенацил представляет собой гербицид на основе пиримидиндиона, который применяют для контроля широколистных сорняков и трав посредством ингибирования механизма действия протопорфириногена, и он описан, например, в WO 91/00278. Бутафенацил представлен как дополняющий компонент в продуктах Logran® B-Power™ (готовая смесь триасульфурона и бутафенацила) для предвсходового контроля травы и широколистных сорняков в пшенице и Touchdown® BPower™ (готовая смесь глифосата и бутафенацила) для нокдаун-контроля трав и широколистных сорняков перед посевом зерновых культур.

S-Метолахлор представляет собой гербицид на основе хлорацетанилида, который применяют для контроля широколистных сорняков и трав посредством ингибирования гиббереллинового пути, и он описан, например, в The Pesticide Manual, 16-е изд., статья 596, с. 776.

Будет предпочтительным расширение применения бутафенацила и S-метолахлора в качестве дополняющих компонентов в составах, содержащих паракват. Однако, поскольку паракват является сильным электролитом, он характеризуется высокой ионной силой, что часто приводит к проблемам при составлении и особенно осложнениям, касающимся совместимости с поверхностно-активными веществами.

Были предложены и применялись раньше различные системы эмульгатора для преодоления сложностей в отношении составления масел в растворах параквата.

Стандартные системы эмульгатора для составов типа "масло в воде" (EW) не работают в случае параквата, например фосфатные сложные эфиры, этоксилат или пропоксилаты жирных спиртов, сульфонат додецилбензола кальция, блок-сополимеры, полимерные амфотерные и неионогенные вещества нельзя объединять с паракватом и другим маслом для доставки стабильной эмульсии.

Авторы настоящего изобретения в настоящее время неожиданно и внезапно получили стабильную эмульсию в растворе параквата посредством применения комплекта эмульгаторов, содержащего сополимер поливинилового спирта и ацетата, полимерное поверхностно-активное вещество на основе сложного эфира сорбитана и полимерное поверхностно-активное вещество на основе этоксилированного сложного эфира сорбитана.

Композиции эмульгатора, содержащие сополимеры поливинилового спирта и ацетата, полимерный сложный эфир сорбитана и полимерный этоксилированный сложный эфир сорбитана, уже являются известными. Однако применение указанной композиции эмульгатора в отношении сильно заряженных частиц, таких как паракват, не является известным.

Одной из проблем, с которыми сталкиваются при составлении пестицидных композиций, является совместимость активных ингредиентов с дополнительными ингредиентами составов, такими как поверхностно-активные вещества. Это является особенно проблематичным, если активный ингредиент является сильно заряженным. Когда эмульгатор, который представлял собой поливиниловый спирт, составляли в виде эмульсии типа "масло в воде" с заряженными активными ингредиентами глифосатом и глюфосинатом, обнаружили, что поливиниловый спирт осаждается из раствора. Таким образом, было очень неожиданным, что когда поливиниловый спирт составляли с паракватом, поливиниловый спирт легко растворялся в растворе дихлорида параквата.

Такой подход к составлению обеспечивает как паракват, так и дополнительный пестицидный активный ингредиент, вместе с комплектом эмульгаторов в одном составе, который можно применять либо непосредственно в отношении целевого объекта, либо можно разбавлять в традиционном резервуаре опрыскивателя перед разбрызгиванием на целевой объект. При применении посредством резервуара опрыскивателя перед распылением в резервуар опрыскивателя можно добавлять другие традиционные вспомогательные вещества. Примеры коммерчески доступных вспомогательных средств для баковой смеси включают Nimbus™ на основе минерального масла и неионогенное смачивающее средство Activator 90™.

В первом варианте осуществления настоящего изобретения предусмотрена пестицидная эмульсия, содержащая:

- (a) водную непрерывную фазу, содержащую паракват в концентрации от 50 до 360 г/л и по меньшей мере один поливиниловый спирт или производное поливинилового спирта;
- (b) дисперсную масляную фазу, содержащую растворитель на основе тяжелых ароматических веществ;

(с) по меньшей мере один пестицидный активный ингредиент, выбранный из бутафенацила и S-метолахлора, растворенный в дисперсной масляной фазе;

(d) поверхностно-активное вещество на основе полимерного сложного эфира сорбитана и

(е) поверхностно-активное вещество на основе полимерного этоксилированного сложного эфира сорбитана,

где компоненты (d) и (е) расположены на границе раздела между компонентами (a) и (b).

Недостатком этого типа эмульсии является то, что она может быть подвержена созреванию Оствальда, при котором диффузия через непрерывную фазу и между каплями дисперсной фазы может приводить к повышению медианного диаметра капель с течением времени. Данное увеличение диаметра капель повышает скорость разделения дисперсной фазы, обусловленного разными значениями плотности. В конечном итоге данное созревание может приводить к тому, что продукт будет непригодным для применения, поскольку, например, для него будет требоваться повторная гомогенизация, или поскольку капли являются слишком крупными, чтобы оставаться диспергированными в резервуаре опрыскивателя перед применением в отношении целевого объекта, или поскольку капли являются слишком большими, чтобы обеспечивать равномерное распределение активного ингредиента при применении в отношении целевого объекта.

Во втором варианте осуществления настоящего изобретения предусмотрено применение пестицидной эмульсии при контроле нежелательной растительности.

В третьем варианте осуществления настоящего изобретения предусмотрена пестицидная эмульсия в соответствии с первым вариантом осуществления, где один из ингредиентов состава также выполняет функцию ингибитора созревания Оствальда.

Пестицидные активные ингредиенты.

Паракват может присутствовать в концентрации от 50 до 360 г/л, предпочтительно от 100 до 360 г/л, более предпочтительно от 150 до 360 г/л, еще более предпочтительно от 150 до 300 г/л. Предпочтительно, если компонент (с) представляет собой бутафенацил, то паракват может присутствовать в концентрации 250 г/л. Предпочтительно, если компонент (с) представляет собой S-метолахлор, то паракват может присутствовать в концентрации 160 г/л.

Если компонент (с) представляет собой бутафенацил, то компонент (с) может присутствовать в концентрации от 0,5 до 20 г/л, предпочтительно от 1 до 15 г/л, более предпочтительно от 1 до 10 г/л и еще более предпочтительно от 3 до 10 г/л. Наиболее предпочтительно компонент (с) может присутствовать в концентрации 5,55 г/л.

Если компонент (с) представляет собой S-метолахлор, то компонент (с) может присутствовать в концентрации от 150 до 500 г/л, предпочтительно от 200 до 300 г/л, более предпочтительно от 220 до 260 г/л. Наиболее предпочтительно компонент (с) может присутствовать в концентрации 240 г/л.

Если компонент (с) представляет собой бутафенацил, то весовое соотношение параквата и компонента (с) составляет предпочтительно от 400:1 до 100:10, более предпочтительно от 300:1 до 200:10, еще более предпочтительно от 260:8 до 240:4, и наиболее предпочтительно, если компонент (с) представляет собой бутафенацил, то весовое соотношение параквата и компонента (с) составляет 250:5,55.

Если компонент (с) представляет собой S-метолахлор, то весовое соотношение параквата и компонента (с) составляет предпочтительно от 300:500 до 50:150, более предпочтительно от 200:300 до 100:200 и наиболее предпочтительно, если компонент (с) представляет собой S-метолахлор, то весовое соотношение параквата и компонента (с) составляет 160:240.

Поливиниловый спирт или производное поливинилового спирта.

Поливиниловый спирт или производное поливинилового спирта могут быть представлены в форме сополимера поливинилового спирта и ацетата и может присутствовать в концентрации от 10 до 250 г/л.

Если компонент (с) представляет собой бутафенацил, то сополимер поливинилового спирта и ацетата может присутствовать в концентрации от 10 до 100 г/л, предпочтительно от 10 до 50 г/л, более предпочтительно от 15 до 40 г/л, даже более предпочтительно от 20 до 40 г/л и еще более предпочтительно от 30 до 40 г/л. Наиболее предпочтительно, если компонент (с) представляет собой бутафенацил, то сополимер поливинилового спирта и ацетата может присутствовать в концентрации 37,5 г/л.

Если компонент (с) представляет собой S-метолахлор, то сополимер поливинилового спирта и ацетата может присутствовать в концентрации от 100 до 250 г/л, предпочтительно от 100 до 200 г/л, более предпочтительно от 150 до 200 г/л. Наиболее предпочтительно, если компонент (с) представляет собой S-метолахлор, то сополимер поливинилового спирта и ацетата может присутствовать в концентрации от 165 до 170 г/л.

В предпочтительном варианте осуществления сополимер поливинилового спирта и ацетата имеет молекулярную массу от 25000 до 150000, предпочтительно от 25000 до 110000 и более предпочтительно от 30000 до 102000.

В одном наборе вариантов осуществления сополимер поливинилового спирта и ацетата имеет молекулярную массу от 70000 до 150000, предпочтительно от 80000 до 120000 и более предпочтительно от 95000 до 105000.

В другом наборе вариантов осуществления сополимер поливинилового спирта и ацетата имеет мо-

лекулярную массу от 25000 до 50000, предпочтительно от 25000 до 35000 и более предпочтительно от 28000 до 32000.

В особенно предпочтительном варианте осуществления сополимер поливинилового спирта и ацетата представляет собой Mowiol® 4-88, растворимое в воде гидроколлоидное мукоадгезивное средство, которое содержит 98% поливинилового спирта, например, доступное от Sigma-Aldrich, Великобритания.

Во втором особенно предпочтительном варианте осуществления сополимер поливинилового спирта и ацетата представляет собой SELVOL™ 523, например, доступный от Sekisui, США.

Одним из дополнительных преимуществ использования сополимера поливинилового спирта и ацетата, имеющего вышеуказанные значения молекулярной массы, является то, что сополимер также выполняет функцию загустителя состава, и, таким образом, нет необходимости добавлять стандартный загуститель, такой как ксантан, в состав. Это особенно актуально при составлении параквата со стандартными загустителями, такими как ксантан, которые нарушают растворение параквата.

Полимерный сложный эфир сорбитана (d).

Полимерный сложный эфир сорбитана (d) может присутствовать в форме монолауратного сложного эфира, монопальмитатного сложного эфира, моностеаратного сложного эфира или моноолеатного сложного эфира. Предпочтительно (d) присутствует в виде монолауратного сложного эфира или монопальмитатного сложного эфира. Если компонент (c) представляет собой бутафенацил, то полимерный сложный эфир сорбитана (d) присутствует в виде монопальмитатного сложного эфира.

Предпочтительно, если компонент (c) представляет собой S-метолахлор, то полимерный сложный эфир сорбитана (d) присутствует в виде монолауратного сложного эфира.

В одном предпочтительном варианте осуществления полимерный сложный эфир сорбитана (d) выбирают из SPAN™ 20 и SPAN™ 40, например, доступных от Croda, Великобритания. Предпочтительно, если компонент (c) представляет собой бутафенацил, то полимерный сложный эфир сорбитана (d) представляет собой SPAN™ 40. Предпочтительно, если компонент (c) представляет собой S-метолахлор, то полимерный сложный эфир сорбитана (d) представляет собой SPAN™ 20.

Полимерный этоксилированный сложный эфир сорбитана (e).

Полимерный этоксилированный сложный эфир сорбитана (e) может присутствовать в форме монолауратного сложного эфира, монопальмитатного сложного эфира, моностеаратного сложного эфира или моноолеатного сложного эфира. Предпочтительно (e) присутствует в виде монолауратного сложного эфира или монопальмитатного сложного эфира. Если компонент (c) представляет собой бутафенацил, то полимерный этоксилированный сложный эфир сорбитана (e) присутствует в виде монопальмитатного сложного эфира. Предпочтительно, если компонент (c) представляет собой S-метолахлор, то полимерный этоксилированный сложный эфир сорбитана (e) присутствует в виде монолауратного сложного эфира.

Полимерный этоксилированный сложный эфир сорбитана (e) может характеризоваться средним количеством этиленоксидных групп от 4 до 20, предпочтительно от 8 до 20 этиленоксидных групп. В частности, полимерный этоксилированный сложный эфир сорбитана (e) может характеризоваться средним количеством этиленоксидных групп, равным 4, 8, 12, 16 или 20. Предпочтительно, если компонент (c) представляет собой бутафенацил, то полимерный этоксилированный сложный эфир сорбитана (e) характеризуется средним количеством этиленоксидных групп, равным 20. Предпочтительно, если компонент (c) представляет собой S-метолахлор, то полимерный этоксилированный сложный эфир сорбитана (e) характеризуется средним количеством этиленоксидных групп, равным 8.

В одном предпочтительном варианте осуществления полимерный этоксилированный сложный эфир сорбитана (e) выбран из TWEEN™ 20, TWEEN™ 22 и TWEEN™ 40, например, доступных от Croda, Великобритания. Предпочтительно, если компонент (c) представляет собой бутафенацил, то полимерный этоксилированный сложный эфир сорбитана (e) представляет собой TWEEN™ 40. Предпочтительно, если компонент (c) представляет собой S-метолахлор, то полимерный этоксилированный сложный эфир сорбитана (e) представляет собой TWEEN™ 22.

Дисперсная масляная фаза (b).

Дисперсная масляная фаза (b) содержит растворитель на основе тяжелых ароматических углеводородов. Растворитель на основе тяжелых ароматических углеводородов, как правило, является смесью тяжелых ароматических углеводородов. Предпочтительно растворитель на основе тяжелых ароматических углеводородов содержит смесь нафталинов, замещенных алкильными группами, где указанные алкильные группы содержат в целом от 1 до 4 атомов углерода.

Более предпочтительно нафталины, замещенные алкильными группами, могут составлять от 50 до 100% по весу тяжелого ароматического углеводородного растворителя, предпочтительно от 65 до 99% и более предпочтительно от 75 до 97% по весу растворителя на основе тяжелых ароматических углеводородов. В одном варианте осуществления растворитель на основе тяжелых ароматических углеводородов характеризуется низким содержанием нафталина (т.е. незамещенного нафталина) и предпочтительно содержит от 0 до 2% или от 0 до 1% нафталина по весу растворителя на основе тяжелых ароматических углеводородов, более предпочтительно от 0,01 до 1% нафталина и еще более предпочтительно от 0,05 до

0,7% нафталина по весу растворителя на основе тяжелых ароматических углеводородов; как правило, его называют растворителем на основе тяжелых ароматических углеводородов, "обедненным по нафталину".

В одном предпочтительном варианте осуществления растворитель на основе тяжелых ароматических углеводородов предусматривает Solvesso™ 200 ND, например, доступный от Exxon, Европа. Solvesso™ 200 ND, как правило, характеризуется низким процентным содержанием (например, приблизительно 0,5%) (незамещенного) нафталина (ND = обедненный по нафталину), и характеризуется также различными значениями процентного содержания других (например, высших) ароматических углеводородов, и, в частности, как правило, содержит нафталины, замещенные алкильными группами, где указанные алкильные группы содержат в целом от 1 до 4 атомов углерода.

В альтернативном предпочтительном варианте осуществления растворитель на основе тяжелых ароматических углеводородов содержит Aromatic™ 200 ND, например, доступный от Exxon, США. Aromatic™ 200 ND, как правило, характеризуется низким процентным содержанием (например, от примерно 0,1 до 0,3%) (незамещенного) нафталина (ND = обедненный по нафталину), и характеризуется также различными значениями процентного содержания других (например, высших) ароматических углеводородов, и, в частности, как правило, содержит нафталины, замещенные алкильными группами, где указанные алкильные группы содержат в целом от 1 до 4 атомов углерода.

Дисперсная масляная фаза (b) также может содержать парафиновый растворитель или спиртовой растворитель. Парафиновый растворитель обычно представляет собой изопарафиновый растворитель. В одном предпочтительном варианте осуществления парафиновый растворитель представляет собой ISO-PAR™ M, например, доступный от Exxon, Европа.

Парафиновый растворитель может присутствовать в концентрации от 1 до 50 г/л, предпочтительно от 10 до 40 г/л, более предпочтительно от 15 до 30 г/л и еще более предпочтительно от 20 до 25 г/л. В особенно предпочтительном варианте осуществления парафиновый растворитель может присутствовать в концентрации 22 г/л.

Спиртовой растворитель предпочтительно представляет собой цис-3-гексенол, который также применяют как средство оповещения в составе. Спиртовой растворитель может присутствовать в концентрации от 0,01 до 5 г/л, предпочтительно от 0,05 до 2,5 г/л, более предпочтительно от 0,5 до 2,5 г/л и еще более предпочтительно от 0,8 до 1,5 г/л.

При использовании в данном документе термин "средство оповещения" означает обонятельное или одорирующее средство, которое применяют для оповещения пользователя о том, что вещество нельзя проглатывать.

Пестицидная эмульсия по настоящему изобретению также может содержать одну или более противовспенивающих эмульсий, таких как силиконовая противовспенивающая эмульсия, например, SAG 1572.

Пестицидная эмульсия по настоящему изобретению также может содержать краситель, такой как краситель на основе триарилметана.

Пестицидная эмульсия по настоящему изобретению также может содержать средства оповещения или одорирующие средства, такие как соединения на основе пиридина или пиримидина.

Размер частиц.

Если компонент (c) представляет собой бутафенацил, то дисперсная масляная фаза присутствует в виде капель или частиц, и указанные частицы характеризуются медианным диаметром ($D_v(50)$), равным 1 мкм или меньше, предпочтительно 500 нм или меньше и еще более предпочтительно 300 нм или меньше, что измерено с помощью рассеяния света.

Если компонент (c) представляет собой S-метолахлор, то дисперсная масляная фаза присутствует в виде капель или частиц и указанные частицы характеризуются медианным диаметром ($D_v(95)$), равным 2 мкм или меньше, предпочтительно 1,75 нм или меньше и еще более предпочтительно 1,5 нм или меньше, что измерено с помощью рассеяния света.

Параметр $D_v(50)$ означает точку в распределении размеров, где 50% всего объема материала в образце "содержится" в диапазоне до нее включительно, т.е. где 50% массы образца состоит из частиц с диаметром меньше значения D_v .

Параметр $D_v(95)$ означает точку в распределении размеров, где 95% всего объема материала в образце "содержится" в диапазоне до нее включительно, т.е. где 95% массы образца состоит из частиц с диаметром меньше значения D_v .

Ингибиторы созревания Оствальда.

Ингибиторы созревания Оствальда для применения в настоящем изобретении являются растворимыми в дисперсной масляной фазе или смешиваемыми с ней, или сами выполняют функцию дисперсной масляной фазы, содержащей по меньшей мере один по сути нерастворимый в воде пестицидно активный ингредиент. Подходящие ингибиторы созревания Оствальда включают растворители, которые представляют собой ингибитор созревания Оствальда, такие как жидкие углеводородные растворители. Особенно предпочтительный ингибитор созревания Оствальда в соответствии с настоящим изобретением представляет собой ISOPAR™ M.

Предпочтительно общая агрохимическая концентрация в композиции составляет от 5 до 50% по весу, более предпочтительно от 15 до 45%. Если компонент (с) представляет собой бутафенацил, то общая агрохимическая концентрация в композиции составляет предпочтительно от 15 до 30% по весу, более предпочтительно от 20 до 30%. Если компонент (с) представляет собой S-метолахлор, то общая агрохимическая концентрация в композиции составляет предпочтительно от 30 до 50% по весу, более предпочтительно от 35 до 45% по весу.

Следующие примеры служат для иллюстрации настоящего изобретения. Следует понимать, что можно осуществлять модификацию некоторых элементов без отступления от объема настоящего изобретения.

Пример состава 1. Эмульсия типа "масло в воде" (EW), содержащая паракват, бутафенацил, сополимер поливинилового спирта и ацетата, SPAN™ 40, TWEEN™ 40, ISOPAR™ M и SOLVESSO™ 200.

(i) Получение масляной фазы.

Добавляли вместе SOLVESSO™ 200 ND и ISOPAR™ M и осторожно перемешивали. Можно добавлять при необходимости DOWANOL™ PnB (н-бутиловый эфир пропиленгликоля, который часто применяют для сольватирования или сочетания гидрофобных компонентов состава) с последующим добавлением TWEEN™ 40. Полученную смесь нагревали приблизительно до 40°C с последующим добавлением бутафенацила и смесь перемешивали, пока весь бутафенацил не растворился. Добавляли SPAN™ 40 и полученную смесь перемешивали, пока весь SPAN™ 40 не растворился, для обеспечения масляной фазы в виде масла от прозрачного до слегка мутного, без присутствия твердого вещества.

(ii) Получение водной фазы.

Предварительно полученный раствор Mowiol® 4-88 в воде добавляли в раствор дихлорида параквата при достаточном перемешивании для обеспечения растворения раствора Mowiol® 4-88 в параквате. Затем добавляли краситель, пиридиновые основания и раствор NaOH с получением коричневого раствора без присутствия твердого вещества.

(iii) Получение эмульсии.

Масляную фазу добавляли в водную фазу при среднем расходе и перемешивании с высоким усилием сдвига. После добавления всей масляной фазы полученную смесь перемешивали с применением мешалки с большим усилием сдвига в течение еще 15 мин. Образовывалась текучая темно-зеленая эмульсия.

Примеры составов, полученных в соответствии с примером 1 состава, показаны в табл. 1.

Таблица 1

Ингредиент (граммы/литр)	A	B	C	D	E
Раствор дихлорида параквата в воде (33% вес./вес. иона параквата)	757,6	757,6	757,6	757,6	757,6
Mowiol® 4-88 (20% вес./вес. в воде)	100,0 ^a	100,0 ^a	0,0	0,0	0,0
Mowiol® 4-88 (30% вес./вес. в воде)	ноль	ноль	100,0 ^b	100,0 ^b	125,0 ^c
10% вес./вес. NaOH	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Сульфацидный синий 5J	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Пиридиновые основания	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Бутафенацил (99,3%)	5,59	5,59	5,59	5,59	5,59
DOWANOL™ PnB	ноль	23,75	23,75	ноль	ноль
SPAN™ 40	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
TWEEN™ 40	48,0	48,0	48,0	48,0	48,0
ISOPAR™ M	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0
SOLVESSO™ 200ND	До 1 л	До 1 л	До 1 л	До 1 л	До 1 л

^a 20,0 г/л фактического Mowiol®;

^b 30,0 г/л фактического Mowiol®;

^c 37,5 г/л фактического Mowiol®.

Пример состава 2. Эмульсия типа "масло в воде" (EW), содержащая паракват, бутафенацил, сополимер поливинилового спирта и ацетата, SPAN™ 20, TWEEN™ 22, ISOPAR™ M и SOLVESSO™ 200.

(i) Получение масляной фазы.

Добавляли вместе SOLVESSO™ 200 ND и ISOPAR™ M и осторожно перемешивали. Добавляли при необходимости DOWANOL™ PnB с последующим добавлением TWEEN™ 22. Полученную смесь нагревали до приблизительно 40°C с последующим добавлением бутафенацила и смесь перемешивали, пока весь бутафенацил не растворился. Добавляли SPAN™ 20 и полученную смесь перемешивали, пока весь

SPAN™ 40 не растворялся, для обеспечения масляной фазы в виде масла от прозрачного до слегка мутного, без присутствия твердого вещества.

(ii) Получение водной фазы.

Предварительно полученный раствор Mowiol® 4-88 в воде добавляли в раствор дихлорида параквата при достаточном перемешивании для обеспечения растворения раствора Mowiol® 4-88 в параквате. Затем добавляли краситель, пиридиновые основания и NaOH с получением коричневого раствора без присутствия твердого вещества.

(iii) Получение эмульсии.

Масляную фазу добавляли в водную фазу при среднем расходе и перемешивании с высоким усилием сдвига. После добавления всей масляной фазы полученную смесь перемешивали с применением мешалки с большим усилием сдвига в течение еще 15 мин с получением текучей темно-зеленой эмульсии.

Примеры составов, полученных в соответствии с примером 2 состава, показаны в табл. 2.

Таблица 2

Ингредиент (граммы/литр)	L	M
Раствор дихлорида параквата в воде (обычно 33% вес./вес. иона параквата)	757,6	757,6
Mowiol® 4-88 (30% вес./вес. в воде)	125,0	125,0
10% вес./вес. NaOH	2,0	2,0
Сульфацидный синий 5J	2,5	2,5
Пиридиновые основания	1,0	1,0
Бутафенацил (обычно 99,3%)	5,59	5,59
SPAN™ 20	0,88	2,0
TWEEN™ 22	21,12	48,0
ISOPAR™ M	22,0	22,0
SOLVESSO™ 200ND	До 1 л	До 1 л

В табл. 3 показаны составы, в которых не применяли полный комплект эмульгаторов (Mowiol® 4-88/SPAN™ 40/TWEEN™ 40). В этих случаях концентраты эмульсий не образовывались.

Таблица 3

Ингредиент (граммы/литр)	N	P	Q	R
Раствор дихлорида параквата в воде (обычно 33% вес./вес. иона параквата)	757,6	757,6	757,6	757,6
Mowiol® 4-88 (30% вес./вес. в воде)	125,0	125,0	ноль	125,0
10% вес./вес. NaOH	2,0	2,0	2,0	2,0
Сульфацидный синий 5J	2,5	2,5	2,5	2,5
Пиридиновые основания	1,0	1,0	1,0	1,0
Бутафенацил (обычно 99,3%)	5,59	5,59	5,59	5,59
SPAN™ 40	ноль	2,0	2,0	ноль
TWEEN™ 40	48,0	ноль	48,0	ноль
ISOPAR™ M	22,0	22,0	22,0	22,0
SOLVESSO™ 200ND	До 1 л	До 1 л	До 1 л	До 1 л

Для составов, содержащих паракват и бутафенацил, размер частиц и физическую стабильность в отношении разделения фаз изучали в широком диапазоне значений температуры. Результаты показаны в табл. 4. Также изучали рост кристаллов бутафенацила, поскольку рост кристаллов бутафенацила наблюдали в других смесях параквата и бутафенацила из-за перекристаллизации бутафенацила в водной среде. Результаты ясно показывают, что составы по настоящему изобретению не вызывают рост кристаллов бутафенацила.

Также оценивали вязкость составов по настоящему изобретению. Любой состав, который содержит более 10% вес./вес. ароматического углеводорода, должен характеризоваться вязкостью, составляющей более 20,5 мм²/с при 40°C (метод тестирования OECD 114).

Таблица 4

Стабильность, размер частиц и реологические данные

Перед хранением	После хранения				
Исходный диаметр d(0,9), микроны	Диаметр d(0,9), микроны	Разделение	Рост кристаллов бутафенацита	Период хранения	Исходная вязкость при 40°C (мПа·с)
0,29	0,30	следовое количество	Нет	15 месяцев	15,1
0,34	1,35	10%	Нет	15 месяцев	12,9
0,23	0,24	следовое количество	Нет	9 месяцев	22,7
0,25	0,24	следовое количество	Нет	9 месяцев	22,0
0,23	0,24	следовое количество	Нет	6 месяцев	26,5
0,20	0,22	следовое количество	Нет	2 года	23,4
0,50	0,52	следовое количество	Нет	2 месяцев	-
0,35	0,28	следовое количество	Нет	2 месяцев	-
0,22	0,22	следовое количество	Нет	2 месяцев	-
1,9	Отделение тяжелого осадка ^e	Отделение тяжелого осадка ^e	Отделение тяжелого осадка ^e	1 месяц	-
30,4 ^d	НЕ ТЕСТИРОВАЛИ	НЕ ТЕСТИРОВАЛИ	НЕ ТЕСТИРОВАЛИ	НЕ ТЕСТИРОВАЛИ	-
3,2	Отделение тяжелого осадка ^e	Отделение тяжелого осадка ^e	Отделение тяжелого осадка ^e	1 месяц	-

^d Не эмульгировалось;^e тест прерывали.

Пример состава 3. Эмульсия типа "масло в воде" (EW), содержащая паракват, S-метолахлор, сополимер поливинилового спирта и ацетата, SPAN™ 20, TWEEN™ 22, SELVOL™ 523 и AROMATIC™ 200.

(i) Получение масляной фазы.

В одном контейнере смешивали вместе AROMATIC™ 200 ND, TWEEN™ 22, S-метолахлор и SPAN™ 20.

(ii) Получение водной фазы.

Добавляли SELVOL™ 523, цис-3-гексенол, силиконовый противоспениватель (SAG 1572) и краситель в водный раствор дихлорида параквата при достаточном перемешивании для обеспечения растворения раствора SELVOL™ 523 в параквате.

(ii) Получение эмульсии.

Масляную фазу добавляли в водную фазу при медленном расходе и перемешивании с высоким усилием сдвига. После добавления всей масляной фазы полученную смесь перемешивали при большом усилии сдвига в течение еще 10 мин для обеспечения полного перемешивания двух фаз.

Пример состава, полученного в соответствии с примером 3 состава, показан в табл. 5.

Таблица 5

Пример диапазона составов, которые можно получать в соответствии с настоящим изобретением

Ингредиент	Количество (граммы/литр)
Дихлорид параквата	140-180
Поливиниловый спирт/ацетат	140-160
Силиконовая противоспенивающая эмульсия	0,55
Бриллиантовый голубой (краситель)	2,5
Пиримидиновое основание	0,45
S-метолахлор	200-280
SPAN™ 20	0,88
TWEEN™ 22	21
цис-3-Гексенол	1
AROMATIC™ 200ND	132

В следующих табл. 6-8 приведены дополнительные примеры композиций из диапазонов, перечисленных выше в табл. 5.

Таблица 6

Ингредиент	Количество (граммы/литр)
Дихлорид параквата	140
Поливиниловый спирт/ацетат	140
Силиконовая противоспенивающая эмульсия	0,55
Бриллиантовый голубой (краситель)	2,5
Пиримидиновое основание	0,45
S-метолахлор	200
SPAN™ 20	0,88
TWEEN™ 22	21
цис-3-Гексенол	1
AROMATIC™ 200ND	132

Таблица 7

Ингредиент	Количество (граммы/литр)
Полисорбат	17,95-24,29
Сложный эфир сорбитана	0,75-1,01
S-метолахлор	210-270
Растворитель – лигроин (нефтепродукт), тяжелый ароматический	112,50-152,21
Дихлорид параквата	148-180
Вода	Остаток
Поливиниловый спирт	12,99-17,57

Таблица 8

Ингредиент	Количество (граммы/литр)
Полисорбат	21,12
Сложный эфир сорбитана	0,88
S-метолахлор	240
Растворитель – лигроин (нефтепродукт), тяжелый ароматический	132,36
Дихлорид параквата	160
Вода	Остаток
Поливиниловый спирт	15,28

Типичные составы, содержащие паракват и S-метолахлор, тестировали в широком диапазоне значений температуры и периодов времени в отношении изменений в сыворотке, pH, вязкости и размера частиц. Результаты данного испытания показаны в табл. 9.

Таблица 9

Стабильность, размер частиц и реологические данные

	Сыворотка	pH	Вязкость (спз)	Размер частиц (мкм) Dv(95)
Начало	---	4,54	124	1,18
8 недель при к.т.	0	4,53	78	1,32
8 недель при 50°C	1,9	4,36	87	1,35
8 недель при 38°C	0	4,49	86	1,33
8 недель при 0°C	0	4,66	75	1,27
12 недель при к.т.	0	4,49	83	1,33
12 недель при 50°C	1,8	4,32	91	1,39
12 недель при 38°C	0	4,41	81	1,35
12 недель при 0°C	0	4,66	75	1,27
24 недели при к.т.	1,9	4,50	70	1,34
24 недели при 50°C	3,8	4,16	80	1,47
24 недели при 38°C	1,9	4,36	70	1,38
24 недели при 0°C	0	4,69	70	1,29

В табл. 9 показано, что значительное разделение (записанное в табл. 9 под названием "Сыворотка") состава не наблюдали. Для некоторых образцов, особенно при высоких значениях температуры, наблюдали отделяющийся слой, но он легко примешивался назад в состав.

Несовместимость глюфосината/глифосата с сополимером поливинилового спирта и ацетата (Mowiol® 4-88).

В табл. 10 подробно описано максимальное соотношение сополимера поливинилового спирта и ацетата (Mowiol® 4-88) с глюфосинатом и водой, при котором сополимер поливинилового спирта и ацетата не осаждается. Выше данных соотношений сополимер поливинилового спирта и ацетата осаждается, и глюфосинат нельзя составлять в виде эмульсии типа "масло в воде" (EW) при коммерчески приемлемой концентрации с применением системы Mowiol® 4-88/SPAN™ 40 и TWEEN™ 40.

Таблица 10

Ингредиент	Количество % вес./вес.
Глюфосинат аммония	8,49
Mowiol® 4-88 (20% вес./вес. в воде)	1,36
Вода	90,15

В табл. 11 подробно описано максимальное соотношение сополимера поливинилового спирта и ацетата (Mowiol® 4-88) с глифосатом и водой, при котором сополимер поливинилового спирта и ацетата не осаждается. Выше данных соотношений сополимер поливинилового спирта и ацетата осаждается, и глифосат нельзя составлять в виде EW при коммерчески приемлемой концентрации с применением системы Mowiol® 4-88/SPAN™ 40 и TWEEN™ 40.

Таблица 11

Ингредиент	Количество % вес./вес.
Глифосат калия	5,76
Mowiol® 4-88 (20% вес./вес. в воде)	0,76
Вода	93,48

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Пестицидная эмульсия, содержащая:

(а) водную непрерывную фазу, содержащую паракват в концентрации от 50 до 360 г/л и по меньшей мере один поливиниловый спирт или производное поливинилового спирта;

(б) дисперсную масляную фазу, содержащую растворитель на основе тяжелых ароматических углеводородов;

(с) по меньшей мере один пестицидный активный ингредиент, выбранный из бутафенацила и S-метолахлора, растворенный в дисперсной масляной фазе;

(d) поверхностно-активное вещество на основе полимерного сложного эфира сорбитана и

(е) поверхностно-активное вещество на основе полимерного этоксилированного сложного эфира сорбитана,

где компоненты (d) и (е) расположены на границе раздела между компонентами (а) и (b).

2. Пестицидная эмульсия по п.1, где по меньшей мере один пестицидный активный ингредиент представляет собой бутафенацил.

3. Пестицидная эмульсия по п.2, где весовое соотношение параквата и компонента (с) составляет от 400:1 до 100:10.

4. Пестицидная эмульсия по любому из пп.1-3, где дисперсная масляная фаза присутствует в виде капель, которые характеризуются медианным диаметром, равным 1 мкм или меньше, при этом измерения диаметра проводят с помощью рассеяния света.

5. Пестицидная эмульсия по п.1, где по меньшей мере один пестицидный активный ингредиент представляет собой S-метолахлор.

6. Пестицидная эмульсия по п.5, где весовое соотношение параквата и компонента (с) составляет от 300:500 до 50:150.

7. Пестицидная эмульсия по любому из пп.1, 5 или 6, где дисперсная масляная фаза присутствует в виде капель, которые характеризуются медианным диаметром, равным 2 мкм или меньше, при этом измерения диаметра проводят с помощью рассеяния света.

8. Пестицидная эмульсия по любому из предыдущих пунктов, где полимерный этоксилированный сложный эфир сорбитана (е) характеризуется средним количеством этиленоксидных групп от 4 до 20.

9. Применение пестицидной эмульсии по любому из предыдущих пунктов для контроля нежелательной растительности.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2