



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **114595** (13) **C2**
(51) МПК
A01N 25/32 (2006.01)
A01P 13/02 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2013 07931</p> <p>(22) Дата подання заявки: 18.11.2011</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.07.2017</p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 61/416,338</p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 23.11.2010</p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: US</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 10.10.2013, Бюл.№ 19</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.07.2017, Бюл.№ 13</p> <p>(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ PCT/US2011/061294, 18.11.2011</p>	<p>(72) Винахідник(и): Дітмарсен Скотт (US), Лінскотт Дуглас Дж. (US), Уілсон Стефен Л. (US), Говард Філіп Дж. (US), Ауз Девід Дж. (US), Даунер Брендон Меттью (US), Шердер Ерік (US), Кобб Джоуї (US), Вудрафф Марк (US), Бекер Рікардо (US), Фергюсон Самуель М. (US), Галлуп Кортні (US)</p> <p>(73) Власник(и): ДАУ АГРОСАЄНСИЗ ЕЛЕЛСІ, 9330 Zionsville Road, Indianapolis, IN 46268, United States of America (US)</p> <p>(74) Представник: Мошинська Ніна Миколаївна, реєстр. №115</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 6 340 655, В, 22.01.2002 US 4 936 901, А, 26.07.1990 US 2005277549, А, 15.12.2005 US 2010248963, А, 30.09.2010 US 5 925 595, А, 20.07.1999</p>
---	---

(54) ГЕРБІЦИДНІ СУСПЕНЗІЇ КАПСУЛ АЦЕТОХЛОРУ, ЩО МІСТЯТЬ ЗНИЖЕНІ КІЛЬКОСТІ АНТИДОТУ

(57) Реферат:

Описана водна гербіцидна суспензія капсул ацетохлору, що містить мікрокапсули певного розміру, яка містить ацетохлор і знижені кількості гербіцидного антидоту. Водна гербіцидна суспензія капсул ацетохлору забезпечують комерційно прийнятну боротьбу з бур'янами й селективність у кукурудзі.

UA 114595 C2

Дана заявка заявляє пріоритет попередньої патентної заявки США, поданої під № 61/416338, зареєстрованої 23 листопада 2010 року.

Попередній рівень техніки

Такі хлороцетамідні гербіциди, як, наприклад, ацетохлор, алахлор, бутахлор, диметенамід, метохлор, S-метолахлор і пропахлор, екстенсивно застосовуються для боротьби з бур'янами в сільськогосподарських культурах, таких як кукурудза, арахіс, картопля, соя, канولا, цукровий буряк, сорго зернове (сорго), кормові боби й бавовна. Залежно від природи хлороцетамідного гербіциду й припустимого застосування композиції цих гербіцидів можуть також включати гербіцидний протектор, або антидот.

У галузі техніки добре відомо багато гербіцидних антидотів, таких як, наприклад, дихлормід (N, N-діалілдіхлорацетамід), 2,2,5-триметил-3-дихлорацетил-оксазолідин (R-29148) і фурилазол (3-(дихлорацетил)-5-(2-фураніл)-2,2-диметил-оксазолідин). Гербіцидні антидоти застосовують із гербіцидами, щоб мінімізувати або виключити будь-яку фітотоксичну дію, яку гербіцид може чинити на сільськогосподарську рослину, у той же час не знижуючи рівня гербіцидної дії на цільові бур'яни. Застосування гербіцидних антидотів у сучасному сільському господарстві описано, наприклад, у J. Davies "Herbicide Safeners – Commercial Products and Tools for Agricultural Research" в Pesticide Outlook, February 2001, p.10-15, The Royal Society of Chemistry 2001 (DOI: 10.1039/b100799h).

Мікрокапсульні композиції гербіцидів зазвичай застосовують для досягнення поступового вивільнення капсульованого гербіциду, що міститься в ядрі капсули, через стінку або оболонку капсули в ділянку застосування. При виконанні належним чином результатом є більш тривала присутність капсульованого гербіциду та його доступність протягом більш тривалого проміжку часу для залишкової боротьби в ґрунті шляхом поступового вивільнення. Поступове вивільнення гербіцидів із мікрокапсул може також час від часу забезпечувати підвищену селективність у сільськогосподарській культурі. Відомі способи мікрокапсулювання загалом підходять для отримання композицій для ефективного боротьби з бур'янами; однак зі складностями можна зіткнутися при оптимізації швидкості вивільнення конкретного активного інгредієнту гербіциду, і, за необхідності, гербіцидного антидоту з мікрокапсули для досягнення прийнятної боротьби з бур'янами при зниженні рівня пошкодження сільськогосподарської культури до комерційно допустимого.

Згідно з сучасною технологією мікрокапсулювання, гербіцид, що міститься в ядрі мікрокапсули, як правило, вивільняється, щонайменше частково, внаслідок молекулярної дифузії через стінку оболонки. Зміна товщини стінки оболонки для збільшення або зниження швидкості вивільнення гербіциду може бути складним завданням. Тонкі стінки оболонки можуть бути піддані передчасному механічному руйнуванню під час зберігання, при маніпуляціях або внесенні в поле шляхом розбризкування, що може призвести до передчасного вивільнення гербіциду. Однак якщо товщину стінки оболонки збільшити занадто сильно, біоефективність може швидко впасти до вкрай низького рівня внаслідок того, що вивільнення гербіциду буде відстрочене або занадто уповільнене. Також існує практичне обмеження на товщину стінки як наслідок полімеризації на межі розділення фаз, оскільки в процесі осадження полімеру швидкість реакції обмежується дифузією й тому стає занадто повільною.

Суть винаходу

Описані водні суспензії капсул ацетохлору, що містять знижені кількості гербіцидних антидотів. Водні суспензії капсул ацетохлору, що містять знижені кількості гербіцидних антидотів, включають мікрокапсулу, що містить відносно суспензії капсул від приблизно 200 г/л до приблизно 700 г/л. Мікрокапсула включає нерозчинну у воді полісечовинну оболонку, нерозчинну у воді полісечовинну оболонку, що отримується реакцією поліконденсації на межі розділення фаз між розчинним у воді мономером діаміну й розчинним у олії мономером поліізоціанату, у якій молярне відношення аміногруп до ізоціанатних груп складає менше 1,1, стінка оболонки має товщину більшу ніж приблизно 50 нм і меншу ніж приблизно 150 нм, і середній розмір частинок складає від приблизно 2 мкм до приблизно 15 мкм, і внутрішнє рідке ядро, внутрішнє рідке ядро, що містить відносно суспензії капсул від приблизно 200 грамів на літр (г/л) до приблизно 550 г/л ацетохлору й від приблизно 0 г/л до приблизно 50 г/л гербіцидного антидоту, у якому вагове співвідношення ацетохлору до гербіцидного антидоту становить більше приблизно 10, у якому вагове співвідношення внутрішнього рідкого ядра до нерозчинної у воді стінки полісечовинної оболонки складає від приблизно 6 до приблизно 30. Водні суспензії капсул ацетохлору, що містять знижені кількості гербіцидних антидотів, також включають дисперсійну водну фазу, що складає відносно суспензії капсул від приблизно 250 г/л до приблизно 750 г/л води; і щонайменше одну з емульгуючих і диспергуючу поверхнево-активну речовину, що складає відносно суспензії капсул від приблизно 1 г/л до приблизно 100

г/л. Водні суспензії капсул ацетохлору можуть, за необхідності, включати один або більше інертних інгредієнтів композиції. Спосіб підвищення рівня безпеки здійснюваних розбризкуванням гербіцидних обробок для кукурудзи, що містять ацетохлор, включає застосування цих водних суспензій капсул ацетохлору.

Додатково також описані способи отримання водної суспензії мікрокапсул, що містять ацетохлор і знижену кількість гербіцидного антидоту. Способи включають змішування води й розчинних у воді або диспергованих у воді інгредієнтів із розчинною в олії диспергуючою або емульгуючою поверхнево-активною речовиною, ацетохлором, гербіцидним антидотом і мономером поліізоціанату й отримання емульсії на зразок олія-у-воді шляхом гомогенізації композиції з високою швидкістю зсуву до досягнення бажаного розміру крапель олії в емульсії; і формування полісечовинної оболонки капсули шляхом додавання розчинного у воді мономеру діаміну до емульсії на зразок олія-у-воді для отримання водної суспензії мікрокапсул.

Докладний опис

Описані нові водні композиції, що включають мікрокапсульований ацетохлор і знижену кількість гербіцидного антидоту, що мають поліпшену біологічну дію, і способи отримання таких композицій. Такі композиції забезпечують несподіване й дивовижне збереження сільськогосподарської культури й еквівалентну або кращу боротьбу з бур'янами в порівнянні з відомими композиціями мікрокапсульованого ацетохлору й гербіцидного антидоту. Додатково, ці композиції корисні для вибіркової боротьби з бур'янами при застосуванні до кукурудзи як на досходовій, так і на післясходовій стадії.

У цілому гербіцидні композиції капсульованого ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведені в даному описі, отримують шляхом контактування водного дисперсійного середовища, що містить мономер діаміну, із дисперсною олійною фазою, що містить ацетохлор, гербіцидний антидот і мономер поліізоціанату. Стінка полісечовинної оболонки утворюється в реакції полімеризації між мономером діаміну й мономером поліізоціанату на межі розділення фаз олія/вода раніше емульгованої суміші олії з водою (емульсія на зразок олія-у-воді), таким чином формуючи мікрокапсулу з рідким ядром, що містить ацетохлор і знижену кількість гербіцидного антидоту.

Змінні в композиції й способі, які можна регулювати для зміни водних дисперсій мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, включають, наприклад, молярне співвідношення аміногруп до ізоціанатних груп, композицію оболонки, вагове співвідношення матеріалу ядра до матеріалу стінки, композицію матеріалу ядра, середній розмір мікрокапсул, режим обробки суміші, такий як швидкість зрушення й час змішування й їх комбінації. Водні дисперсії мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведені у даному описі, у порівнянні з відомими композиціями й способами заподіюють менше пошкоджень сільськогосподарській культурі при застосуванні в обробках на досходовій й післясходовій стадіях, одночасно досягаючи комерційно прийнятної боротьби з бур'янами. Такий підвищений рівень безпеки для сільськогосподарської культури досягається навіть із застосуванням меншої, ніж стандартна кількість гербіцидного антидоту в рідких ядрах мікрокапсул у водних дисперсіях, наведених у даному описі.

Мікрокапсульна оболонка водних дисперсій мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, переважно містить полісечовинний полімер, утворений реакцією між розчинним у воді мономером аміну, що містить дві аміногрупи на одну молекулу, і щонайменше одним розчинним у олії мономером поліізоціанату, що містить дві або більше ізоціанатних груп на одну молекулу, способами, які загалом відомі фахівцям у галузі техніки. Вивільнення гербіциду ацетохлору й гербіцидного антидоту з матеріалу ядра мікрокапсули, отриманої як наведено в даному описі, загалом, регулюється фізичними параметрами мікрокапсул, такими як, наприклад, композиція мікрокапсульної оболонки, товщина стінки оболонки, вагове співвідношення рідкого ядра до оболонки й розмір мікрокапсул.

Водні дисперсії мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, можуть бути отримані шляхом капсулювання рідкого матеріалу ядра в полісечовинну оболонку, що утворюється шляхом реакції розчинного у воді мономеру діаміну й щонайменше одного олієрозчинного мономеру поліізоціанату в реакційному середовищі за таких концентрацій, щоб реакційне середовище включало менше 1,1 молярного еквіваленту аміногруп у порівнянні з ізоціанатними групами. Альтернативно, молярна концентрація аміногруп мономеру діаміну й молярна концентрація ізоціанатних груп щонайменше одного мономеру поліізоціанату (тобто один ізоціанат, суміш двох ізоціанатів, суміш трьох ізоціанатів тощо) у реакційному середовищі є такими, що відношення концентрації

молярних еквівалентів аміну до концентрації молярних еквівалентів ізоціанату складає менше 1,1. Як додатковий приклад, відношення концентрації молярних еквівалентів аміну до концентрації молярних еквівалентів ізоціанату може бути меншим або дорівнювати 1,0.

Капсулююча полісечовинна оболонка мікрокапсул, як наведено в даному описі, може бути утворена шляхом реакції поліконденсації на межі розділення фаз щонайменше між одним розчинним у олії мономером, вибраним із групи, що складається з поліізоціанатів, і щонайменше одним розчинним у воді мономером аміну, вибраним із групи, що складається з діамінів. Приклади мономерів поліізоціанату включають поліметилєнполіфєнілізоціанати, такі як PAPI® 27 (торгова марка Dow Chemical Company; Мідленд, Мічїган). Приклади розчинних у воді мономерів діаміну включають, але без обмеження вказаним, етилендіамін, пропілендіамін, ізопропілендіамін тощо. Один конкретний приклад корисних компонентів для поліконденсації на межі розділення фаз для утворення оболонки капсули включає PAPI® 27 і етилендіамін. Мікрокапсули водних дисперсій мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведені у даному описі, мають середній розмір від приблизно 2 мікрметрів (мкм) до приблизно 15 мкм. Додатково, мікрокапсули водних дисперсій мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, можуть мати середній розмір від 2 мкм до 15 мкм, від 3 мкм до 12 мкм, від 4 мкм до 10 мкм або від 5 мкм до 8 мкм.

Вивільнення ацетохлору й гербіцидного антидоту з матеріалу ядра мікрокапсул, отриманих як наведено в даному описі, регулюється, головним чином, товщиною стінки оболонки капсули й ваговим співвідношенням рідкого матеріалу ядра до матеріалу оболонки капсули. Капсули, як наведено в даному описі, мають товщину стінки оболонки від приблизно 50 нанометрів (нм) до приблизно 150 нм. Додатково, капсули, як наведено в даному описі, можуть мати товщину стінки оболонки від 50 нм до 150 нм, від 60 нм до 140 нм, від 70 нм до 130 нм, від 80 нм до 120 нм, від 90 нм до 115 нм, від приблизно 50 нм до приблизно 80 нм, приблизно від 50 нм до 80 нм, приблизно від 50 нм до 70 нм або від приблизно 50 нм до 60 нм. Капсули з товщиною стінки оболонки менше приблизно 50 нм можуть вивільняти матеріал ядра занадто швидко, що призводить до підвищеної потенційної можливості пошкодження сільськогосподарської культури й зниженої залишкової боротьби з бур'янами, або вони можуть бути спричинені до механічного пошкодження під час зберігання й інших маніпуляцій. Капсули з товщиною стінки оболонки більш приблизно 150 нм можуть вивільняти матеріал ядра занадто повільно, що призводить до зниженої боротьби з бур'янами. Вагове співвідношення рідкого ядра до капсульної оболонки для мікрокапсул, як наведено в даному описі, складає від приблизно 6 до приблизно 30, переважно від приблизно 6 до приблизно 20. Альтернативно, вагове співвідношення рідкого ядра до капсульної оболонки для мікрокапсул, як наведено в даному описі, складає від 6 до 30, від 6 до 25, від 6 до 20, від 6 до 15, від 6 до 10.

Ацетохлор, застосовуваний у водних дисперсіях мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, складає відносно водної суспензії капсул від приблизно 200 г/л до приблизно 550 г/л, переважно від приблизно 300 г/л до приблизно 500 г/л. Альтернативно, ацетохлор може бути застосований у водних дисперсіях мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, і може складати відносно водної суспензії капсул від 200 г/л до 550 г/л, від 250 г/л до 500 г/л, від 300 г/л до 500 г/л, від 300 г/л до 450 г/л або від 350 г/л до 450 г/л. Мікрокапсули водних дисперсій мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, складають відносно водної суспензії капсул від приблизно 200 г/л до приблизно 700 г/л, переважно від приблизно 300 г/л до приблизно 650 г/л. Альтернативно, мікрокапсули водних дисперсій мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, можуть складати відносно водної суспензії капсул від 200 г/л до 700 г/л, від 250 г/л до 650 г/л, від 300 г/л до 650 г/л, від 350 г/л до 600 г/л, от 350 г/л до 550 г/л, от 400 г/л до 550 г/л або від 400 г/л до 500 г/л.

Гербіцидний антидот, придатний для застосування у водних дисперсіях мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, може бути вибраний із групи, яка включає, але без обмеження вказаним, беноксакор, флоквінтоцет, циометриніл, ципросульфамід, дихлормід, дициклонон, діетолат, фєнхлорозол, фєнклорим, флуразол, флуксофєнім, фурилазол, ізоксадифєн, їєсаowan, їєсаохї, мєфєнпїр, мєфєнат, нафтойний ангїдрид і оксабетринїл і їх сумїші й похїдні сполучєння. Переважні гербіцидні антидоти включають дихлормід, фурилазол і беноксакор. Гербіцидний антидот відносно водної суспензії капсул, як наведено в даному описі, складає від приблизно 0 г/л до приблизно 50 г/л. Альтернативно, гербіцидний антидот відносно водної

суспензії капсул, як наведено в даному описі, може складати від приблизно 0 г/л до 50 г/л, від 5 г/л до 50 г/л, від 5 г/л до 45 г/л, від 10 г/л до 45 г/л, від 10 г/л до 50 г/л, від 10 г/л до 40 г/л, від 15 г/л до 40 г/л, від 15 г/л до 45 г/л, від 15 г/л до 50 г/л, від 20 г/л до 40 г/л, від 20 г/л до 45 г/л або від 20 г/л до 50 г/л. Слід врахувати те, що нижня межа 0 г/л застосована навмисно для охоплення водної суспензії капсул, як наведено в даному описі, яка не включає або істотно не включає антидот, що корисно у випадку деяких сільськогосподарських культур.

Гербіцидний антидот, що міститься всередині мікрокапсули, як наведено в даному описі, може бути застосований у значно скорочених кількостях у порівнянні зі зазвичай застосовуваними продуктами, і, проте, забезпечуючих еквівалентний або підвищений рівень безпеки сільськогосподарської культури. Чинники, які впливають на кількість антидоту, застосовуваного у водних дисперсіях мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, які містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, включають, але не обмежені ними, антидот на вибір, сільськогосподарську культуру й бур'яни, що обробляються й параметри, що застосовуються для розробки й отримання капсули, включаючи хімічний склад оболонки та його вплив на швидкості вивільнення матеріалів ядра, як наведено в даному описі. Кількість гербіцидного антидоту, що міститься в мікрокапсулі, як наведено в даному описі, зазвичай виражається у вигляді вагового співвідношення відносно кількості гербіциду в мікрокапсулі. Для мікрокапсули, як наведено в даному описі, вагове співвідношення ацетохлору до гербіцидного антидоту складає більш, ніж приблизно від 10 до 1. Альтернативно, вагове співвідношення ацетохлору до гербіцидного антидоту в мікрокапсулах, наведених у даному описі, може бути більшим ніж від 10 до 1, більшим ніж від 11 до 1, більшим ніж приблизно від 12 до 1, більшим ніж від 12 до 1, більшим ніж від 13 до 1, більшим ніж від 14 до 1, більшим ніж від 16 до 1, більшим ніж від 18 до 1 або більшим ніж від 20 до 1. У деяких випадках і залежно від факторів і застосувань, наведених у даному описі, мікрокапсула може не містити гербіцидний антидот й може бути застосована для виборчої боротьби з бур'янами в таких сільськогосподарських культурах як, наприклад, кукурудза. Водні гербіцидні суспензії мікрокапсул, як наведено в даному описі, забезпечують підвищений рівень безпеки сільськогосподарської культури при застосуванні розбризкуванням для боротьби з бур'янами на досиходовій або післясходовій стадії.

Рідке ядро мікрокапсул, як наведено в даному описі, може, за необхідності, містити розріджувач. Розріджувач може містити один або більше органічних розчинників, що не змішуються з водою, які можуть служити для розріджування інших компонентів рідкого ядра або зміни властивості розчинності рідкого ядра. Наприклад, розріджувач може сприяти розчиненню компонентів ядра, таких як активний гербіцидний інгредієнт або гербіцидний антидот, які не є рідкими або легкоципкими при температурах, придатних для отримання й застосування мікрокапсул. Застосування розріджувача може також збільшувати або зменшувати швидкості вивільнення активного інгредієнту й антидоту з мікрокапсули. Корисні розріджувачі є сумісними з ядром і оболонкою мікрокапсули й умовами способу, застосовуваного для отримання мікрокапсули. Прийнятні органічні розчинники, корисні для застосування у водних дисперсіях мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, є сумісними з полісечовинними мікрокапсулами й з умовами й способами, застосовуваними для отримання полісечовинних мікрокапсул, і можуть містити, але не обмежені ними, одну або декілька петролейних фракцій або вуглеводи, такі як мінеральне масло, гас, парафінові масла, змішані фракції нафталіну й алкілнафталіну, ароматичні розчинники, зокрема, алкілзаміщені бензоли, такі як ксилол або пропілбензолові фракції тощо; діалкіламіди карбонових кислот, зокрема, диметиламіди жирних кислот, такі як диметиламід каприлової кислоти тощо; рослинні олії або олії з насіння, такі як соєва олія, олія з насіння ріпаку, оливкова олія, рицинова олія, олія з насіння соняшника, кокосова олія, кукурудзяна олія, олія з насіння бавовни, льняна олія, пальмова олія, арахісова олія, сафлорова олія, кунжутна олія, тунгова олія тощо.; складні ефіри вищезгаданих рослинних олій і олій із насіння; хлоровані аліфатичні й ароматичні вуглеводи, такі як 1,1,1-трихлоретан і хлорбензол; кетони, такі як ізофорон і триметилциклогексанон (дигідроізофорон); і складні ефіри ацетату й C₄-C₁₀ спиртів, такі як гексиловий спирт, або гептилацетат тощо.

Дисперсійна водна фаза водних дисперсій мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, включає воду як реакційне середовище для реакції поліконденсації, що застосовується для отримання мікрокапсул, і як водний розчинник, у якому суспендуються або диспергуються мікрокапсули і, за необхідності, інші розчинні у воді або дисперговані у воді інгредієнти. Водна фаза складає відносно водної суспензії капсул від приблизно 250 г/л до приблизно 750 г/л, переважно від приблизно 300 г/л до приблизно 600 г/л води. Альтернативно, водна фаза відносно водної

суспензії капсул складає від 250 г/л до 750 г/л, від 250 г/л до 700 г/л, від 250 г/л до 650 г/л, від 250 г/л до 600 г/л, від 300 до 700 г/л, від 300 г/л до 650 г/л, від 300 г/л до 600 г/л, від 350 г/л до 700 г/л, від 350 г/л до 650 г/л, від 350 г/л до 600 г/л, від 350 г/л до 550 г/л, від 350 г/л до 500 г/л, від 400 г/л до 650 г/л, від 400 г/л до 600 г/л або від 400 г/л до 550 г/л.

Емульсію на зразок олія-у-воді переважно отримують шляхом додавання масляної фази, що містить мономер поліізоціанату, ацетохлор і гербіцидний антидот, якщо такий застосовується, до дисперсійної водної фази, у яку додана одна або більше емульгуючих і диспергуючих поверхнево-активних речовин. Поверхнево-активні речовини сприяють більш легкому утворенню й стабілізації емульсії на зразок олія-у-воді, із якої, як наведено в даному описі, утворюється мікрокапсула. На розмір олійних краплинок, що утворюються в емульсії на зразок олія-у-воді, впливають багато які фактори, включаючи вибір поверхнево-активної речовини й тривалість і швидкість зсуву, застосовувані для змішування. Розмір олійних краплинок, що утворюються в емульсії на зразок олія-у-воді, визначає розмір мікрокапсул, що утворюються в подальшій хімічній реакції мікрокапсулювання в полісечовину.

Поверхнево-активні речовини, включені у водні дисперсії мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, сприяють утворенню емульсії на зразок олія-у-воді до реакції приєднання поліаміну, а також підвищують фізичну стійкість (наприклад, для запобігання агрегації) уже утворених мікрокапсул. Поверхнево-активні речовини, корисні для застосування у водних дисперсіях мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, можуть містити один або більше емульгуючих агентів і диспергуючих агентів, таку як алкілсульфатні солі, такі як лаурилсульфат натрію; алкіларілсульфонатні солі, такі як додецилбензолсульфонат кальцію; алкілфенолалкоксилати, такі як нонілфенол-С₁₈ етоксилат; алкоксилати аліфатичних спиртів, такі як етоксилат С₁₈-тридецилового спирту; мила, такі як стеариновокислий натрій; солі алкілнафталінсульфонату, такі як натрію дибутилнафталінсульфонат; складні діалкілові ефіри сульфосукцинатних солей, такий як натрію ди(2-етилгексил)сульфосукцинат; складний ефір сорбіту, такий як сорбітолеат; четвертинні аміни, такі як хлорид лаурилтриметиламонію; складний ефір поліетиленгліколю й жирних кислот, такі як стеарат поліметиленгліколю; блок-співполімери етиленоксиду й пропіленоксиду; солі складних моно- і діалкілових фосфорнокислих ефірів; лігносульфонати натрію; конденсати нафталінсульфонату натрію й формальдегіду; складні тристирилфенолетоксилатні фосфорнокислі ефіри; і полімерні поверхнево-активні речовини, такі як полі(вініловий спирт), поліакрилати й поверхнево-активні речовини "гребінки", що містять гідрофобні "скелети" і велику кількість етиленоксидних ланцюжків, що утворюють "зуби" "гребінки". Суміш поверхнево-активних речовин, застосована в даному описі, що називається "сумішшю поверхнево-активних речовин А", являє собою суміш аніоногенних і неіоногенних поверхнево-активних речовин, що містять додецилбензолсульфонат кальцію, ізобутанол-ініційований ЕО-ПО блок-співполімер і петролейний вуглеводневий розчинник.

Поверхнево-активні речовини, корисні для застосування у водних дисперсіях мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, включають щонайменше одну з емульгуючих і диспергуючих поверхнево-активних речовин, що складають по відношенню до водної суспензії капсул від приблизно 1 г/л до приблизно 100 г/л. Альтернативно, поверхнево-активні речовини, корисні для застосування у водних дисперсіях мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, включають щонайменше одну з емульгуючих і диспергуючих поверхнево-активних речовин, складаючи відносно суспензії капсул від 1 г/л до 100 г/л, від 5 г/л до 100 г/л, від 5 г/л до 90 г/л, від 5 г/л до 80 г/л, від 5 г/л до 70 г/л, від 5 г/л до 50 г/л, від 10 г/л до 100 г/л, від 10 г/л до 90 г/л, від 10 г/л до 80 г/л, від 10 г/л до 70 г/л, від 10 г/л до 50 г/л, від 15 г/л до 95 г/л, від 15 г/л до 85 г/л, від 15 г/л до 75 г/л, від 15 г/л до 65 г/л, від 15 г/л до 50 г/л, от 20 г/л до 90 г/л, от 20 г/л до 80 г/л, від 20 г/л до 70 г/л, від 20 г/л до 50 г/л, від 30 г/л до 90 г/л, від 30 г/л до 80 г/л, від 30 г/л до 70 г/л, від 30 г/л до 50 г/л або від 40 г/л до 60 г/л.

Композиція, як наведено в даному описі, може, за необхідності, включати один або більше інертних інгредієнтів, таких як, але без обмеження вказаним, антифризи, протиспінювальні агенти, протимікробні агенти, агенти, поліпшуючі сумісність, інгібітори корозії, диспергуючі агенти, фарби, емульгуючі агенти, агенти, що знижують температуру замерзання, нейтралізуючі агенти й буфери, одоранти, агенти, поліпшуючі просочення, консервуючі агенти, розподіляючі агенти, стабілізатори, клейкі агенти, суспендуючі агенти, загущувачі тощо.

У типовому способі отримання композицій згідно з описом водну фазу отримують шляхом змішування води з розчинними у воді або диспергуючими у воді інгредієнтами, включаючи, але

без обмеження вказаним, розчинну у воді або диспергуючу у воді в диспергуючу або емульгуючу поверхнево-активну речовину й, за необхідності, інші інертні інгредієнти, такі як змочувальні речовини, протиспінювальні агенти тощо Олійну фазу отримують шляхом змішування олієрозчинних диспергуючих або емульгуючих поверхнево-активних речовин зі змішуваними або розчинними в олії інгредієнтами, включаючи, але без обмеження вказаним, ацетохлор, гербіцидний антидот, якщо такий застосовується, і мономер поліізоціанату. Емульсію отримують шляхом повільного додавання олійної фази до водної фази при гомогенізації з високою швидкістю зсуву до досягнення бажаного розміру крапель емульсії (2-15 мкм). Потім утворюють капсульну полісечовинну оболонку шляхом додавання розчинного у воді мономеру діаміну до емульсії при помірному перемішуванні для отримання суспензії мікрокапсул із середнім розміром капсул від приблизно 2 мкм до приблизно 15 мкм. Потім до свіжоотриманої суспензії мікрокапсул для отримання композицій, як наведено в даному описі, можуть бути добавлені додаткові інертні інгредієнти для складання в композицію, такі як, але без обмеження вказаним, загущувальні агенти, антифризи й пестициди.

Наприклад, водна суспензія капсул ацетохлору, як наведено в даному описі, що містить знижену кількість гербіцидного антидоту дихлорміду, включає

а) мікрокапсулу, що містить нерозчинну у воді полісечовинну оболонку, отримувану реакцією поліконденсації між мономером етилендіаміну й мономером RAPI® 27 на межі розділення фаз, у якій

(i) молярне відношення аміногруп до ізоціанатних груп складає менше 1,1,

(ii) стінка оболонки має товщину більш приблизно 50 нанометрів (нм) і менш приблизно 150 нм,

(iii) мікрокапсула має середній розмір від приблизно 2 мікрометрів (мкм) до приблизно 10 мкм,

(iv) мікрокапсула містить внутрішнє рідке ядро, що містить відносно суспензії капсул від приблизно 300 г/л до приблизно 500 г/л ацетохлору й від приблизно 0 г/л до приблизно 50 г/л гербіцидного антидоту дихлорміду, де вагове співвідношення ацетохлору до дихлорміду становить більше приблизно 10, і

(v) вагове співвідношення рідкого ядра до полісечовинної оболонки складає від приблизно 6 до приблизно 20,

включаючи відносно суспензії капсул від приблизно 300 г/л до приблизно 650 г/л;

б) дисперсійну водну фазу, що складає відносно суспензії капсул від приблизно 300 г/л до приблизно 650 г/л води; і

с) щонайменше одну з емульгуючих і диспергуючих поверхнево-активних речовин, що разом складають відносно суспензії капсул від приблизно 1 г/л до приблизно 100 г/л суміші поверхнево-активних речовин A і Kraftperse 25M.

Інший аспект водних дисперсій мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, стосується способу підвищення безпеки для кукурудзи при здійснюваних розбризкуваннях гербіцидних обробках, що містять ацетохлор, які включають капсульований ацетохлор і гербіцидний антидот у нерозчинній у воді полісечовинній оболонки, що отримується шляхом реакції поліконденсації на межі розділення фаз між розчинним у воді мономером діаміну й розчинним у олії мономером поліізоціанату, у якій (i) молярне відношення аміногруп до ізоціанатних груп складає менше 1,1, (ii) стінка оболонки має товщину більш приблизно 50 нанометрів (нм) і менше приблизно 150 нм, (iii) середній розмір мікрокапсул складає від приблизно 2 мікрометрів (мкм) до приблизно 15 мкм, і (iv) вагове співвідношення рідкого ядра, що містить ацетохлор і гербіцидний антидот, до полісечовинної оболонки складає від приблизно 6 до приблизно 30.

Інший аспект даного винаходу стосується способу отримання водної суспензії мікрокапсул, що містить ацетохлор і знижену кількість гербіцидного антидоту, спосіб, що включає

а) об'єднання води і розчинних у воді або диспергованих у воді інгредієнтів із розчинною в олії диспергуючою або емульгуючою поверхнево-активною речовиною, ацетохлором, гербіцидним антидотом і мономеру поліізоціанату й отримання емульсії на зразок олія-у-воді шляхом гомогенізації суміші з великою швидкістю зсуву до досягнення бажаного розміру олійної краплі в емульсії; і

б) утворення полісечовинної оболонки капсули шляхом додавання розчинного у воді мономеру діаміну до емульсії на зразок олія-у-воді для отримання водної суспензії мікрокапсул; і

с) за необхідності, додавання будь-яких додаткових інертних інгредієнтів для складання в композицію для суспензії мікрокапсул.

Вищезгаданий спосіб отримання водної суспензії мікрокапсул водних дисперсій мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, може бути застосований як у пакетному, так і в дисперсійному режимі фахівцем у галузі техніки.

У доповнення до ацетохлору інші хлороцетамідні гербіциди, придатні для застосування з водними дисперсіями мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведеними в даному описі, можуть бути вибрані з алахлору, бутахлору, бутенахлору, делахлору, діетатилу, диметахлору, диметенамиду, диметенамиду-Р, мефенацету, метазохлору, метолахлору, S-метолахлору, претилахлору, пропахлору, пропізохлору, принахлору, тербухлору, тенілхлору й ксилахлору, їх суміші й їх стереоізомерів.

Водні гербіцидні суспензії капсул, як наведено в даному описі, можуть, за необхідності, бути розбавлені з утворенням водної суміші для розбризкування для сільськогосподарського застосування, такого як вибіркова боротьба з бур'янами в кукурудзі. Такі композиції, як правило, перед застосуванням розбавляють інертним носієм, таким як вода. Розбавлені композиції, які зазвичай застосовують до бур'янів, локусів бур'янів або до тих локусів, де можуть з'явитися бур'яни, загалом, містять від приблизно 0,0001 до приблизно 1 % ваг. активного інгредієнту й переважно містять від приблизно 0,001 до приблизно 0,05 % ваг. активного інгредієнту. Альтернативно, розбавлені композиції можуть містити від 0,0001 до 1 % ваг. активного інгредієнту, від 0,001 до 0,05 % ваг. активного інгредієнту, від 0,0001 до 0,5 % ваг. активного інгредієнту, від 0,01 до 0,5 % ваг. активного інгредієнту, від 0,1 до 0,5 % ваг. активного інгредієнту, від 0,0001 до 0,25 % ваг. активного інгредієнту, від 0,001 до 0,25 % ваг. активного інгредієнту, від 0,01 до 0,25 % ваг. активного інгредієнту або від 0,1 до 0,25 % ваг. активного інгредієнту. Ці композиції можуть бути застосовані до бур'янів або їх локусів за допомогою звичайних наземних або повітряних розбризкувачів, шляхом додавання в поливну воду й іншими традиційними засобами, відомими фахівцям в галузі техніки.

Гербіцидні композиції, як наведено в даному описі, можуть бути застосовані спільно з одним або більше іншими гербіцидами для боротьби з більш широким спектром різновиду небажаної рослинності. При застосуванні спільно з іншими гербіцидами патентовані тут композиції можуть бути складені в композицію з іншим гербіцидом або гербіцидами у вигляді готових змішаних концентратів, танкових сумішей з іншим гербіцидом або гербіцидами для внесення розбризкуванням або послідовного застосування з іншим гербіцидом або гербіцидами в окремих внесеннях розбризкуванням.

Придатні гербіциди для застосування спільно з композиціями, як наведено в даному описі, можуть бути вибрані з групи, що включає, але без обмеження вказаним, атразин, бенфуресат, бентазон, бутафенацил, кломазон, клопиралід, ціанізін, дикамба, дифлуфензопір, діурон, ЕРТС, флорасулам, флуфенацет, флуметсулам, флуміклорак-пентіл, флуороксипір, форамсульфурон, фуміклорак, глүфосинат, глүфосинат-амоній, галосульфурон, ізоксафлутол, піроксасульфурон, лінурон, мезотрион, метосулам, метрибузин, нікосульфурон, оксифлуорфен, пендиметалін, примісульфурон, просульфурон, римсульфурон, симазин, сулкотрион, тербутилазин, тіфенсульфурон і тіфенсульфурон-метил.

Приклад водної суспензії капсул, як наведено в даному описі, що застосовується спільно з відповідними гербіцидами, наведеними в даному описі, включає капсульну суспензію, що містить суміш ацетохлору й гербіцидного антидоту дихлорміду в рідкому ядрі капсули й водну дисперсію атразину в дисперсійній водній фазі. Такі водні готові гербіцидні концентрати можуть бути розбавлені від 1 до 2000 разів водою на місці застосування залежно від сільськогосподарських практик і застосовані розбризкуванням на досходовій і післясходовій стадії для боротьби з бур'янами в сільськогосподарських культурах. Цей гербіцидний концентрат може також містити гербіцидний антидот фурилазол замість дихлорміду.

Інший відповідний приклад водної суспензії капсул, як наведено в даному описі, що застосовується спільно з іншими гербіцидами, наведеними в даному описі, включає суспензію капсул, що містить суміш ацетохлору й гербіцидного антидоту дихлорміду в рідкому ядрі капсули й водну дисперсію флуметсуламу й водного розчину солі клопиралідетаноламіну в дисперсійній водній фазі. Такі готові водні гербіцидні концентрати можуть бути розбавлені від 1 до 2000 разів водою на місці застосування залежно від сільськогосподарських практик і застосовані розбризкуванням на досходовій і післясходовій стадіях для боротьби з бур'янами в сільськогосподарських культурах. Цей гербіцидний концентрат може також містити гербіцидний антидот фурилазол замість дихлорміду.

Зазвичай бажано включення одного або більше поверхнево-активних агентів у танкові суміші або готові водні концентрати, отримані з композиціями, наведеними в даному описі, застосованими спільно з іншими гербіцидами, також наведеними в даному описі. Такі

поверхнево-активні агенти вигідно застосовують як у твердих, так і в рідких композиціях, зокрема, таких, які припускають розбавлення носієм перед застосуванням. Поверхнево-активні агенти можуть бути аніоногенними, катіонними або неіоногенними за природою й можуть бути застосовані як емульгуючі агенти, змочувальні агенти, суспендуючі агенти або в інших цілях.

5 Поверхнево-активні речовини, традиційно застосовувані в галузі техніки складання в композицію й які також можуть бути застосовані в композиціях за даним винаходом, описані, серед іншого, у "McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publishing Corp., Ріджвуд, Нью-Джерсе, 1998 і в "Encyclopedia of Surfactants", vol. I-III, Chemical publishing Co., Нью-Йорк, 1980-81. Типові поверхнево-активні речовини включають солі алкілсульфатів, такі як
10 лаурилсульфат діетаноламонію; алкіларилсульфонатні солі, такі як додецилбензолсульфонат кальцію; продукти приєднання алкілфенолу й алкіленоксиду, такі як нонілфенол-С₁₈ етоксилат; продукти приєднання спирту й алкіленоксиду, такі як етоксилат тридецилового спирту-С₁₆; мила, такі як стеарат натрію; алкілнафталінсульфонатні солі, такі як дибутилнафталінсульфонат натрію; діалкілові складні ефіри сульфосукцинатних солей, такі як ди(2-
15 етилгексил)сульфосукцинат натрію; складні ефіри сорбіту, такий як сорбітолеат; четвертинні аміни, такі як хлорид лаурилтриметиламонію; складні ефіри поліметиленгліколю й жирних кислот, такі як стеарат поліметиленгліколю; блок-співполімери етиленоксиду й пропіленоксиду; солі моно- й діалкілових фосфорнокислих складних ефірів; рослинні олії, такі як олія соєвих бобів, олія з насіння ріпаку, оливкова олія, рицинова олія, олія з насіння соняшника, кокосова
20 олія, кукурудзяна олія, бавовняна олія, льняна олія, пальмова олія, арахісова олія, сафлорова олія, кунжутна олія, тунгова олія тощо; і складні ефіри вищезгаданих рослинних олій.

У доповнення до композицій і застосуванням, сформульованих вище, водні дисперсії мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, також охоплюють застосування цих водних композицій гербіцидних
25 капсул у комбінації з одним або більше додатковими сумісними інгредієнтами, такими як протиспінювальні агенти, протибактеріальні агенти, агенти, поліпшуючі сумісність, інгібітори корозії, диспергуючі агенти, барвники, емульгуючі агенти, агенти, знижуючі температуру замерзання, нейтралізуючі агенти й буфери, одоранти, агенти, поліпшуючі просочення, консервуючі агенти, розподіляючі агенти, стабілізатори, клейкі агенти, суспендуючі агенти, загущувачі тощо. Композиції можуть також містити інші сумісні компоненти, наприклад, інші гербіциди, регулятори росту рослини, фунгіциди, інсектициди тощо, і можуть бути складені в композицію з рідкими добривами.

Водні гербіцидні композиції капсул, як наведено в даному описі, можуть бути додатково застосовані для боротьби з небажаною рослинністю в багатьох сільськогосподарських
35 культурах, яким надали ознаки толерантності або стійкості до цих або до інших гербіцидів шляхом генетичної модифікації або мутацією й селекцією. Гербіцидні сполучення, як наведено в даному описі, додатково можуть бути застосовані спільно з гліфосатом, глүфосинатом, дикамбою, імідазолінонами або 2,4-D до гліфосат-стійких, глүфосинат-стійких, дикамба-стійких, імідазолінон-стійких або 2,4-D-стійких сільськогосподарських культур. Переважно сполучення,
40 як наведено в даному описі, застосовують у комбінації з гербіцидами, вибірковими для сільськогосподарської культури, яку обробляють, і є додатком до спектра боротьби з бур'янами цих сполучень при застосовуваній нормі внесення. Додатково, сполучення, як наведено в даному описі, загалом, застосовують одночасно з іншими доповнюючими гербіцидами, або у вигляді комбінованої композиції, або у вигляді танкової суміші. Подібно до того гербіцидні сполучення, як наведено в даному описі, можуть бути застосовані спільно з інгібіторами
45 ацетолактатсинтази до сільськогосподарських культур, стійких до інгібітору ацетолактатсинтази.

Наступні приклади ілюструють даний винахід.

Приклад 1: Отримання композиції А

Органічну фазу, що складається з 1763 г технічного ацетохлору, 146,9 г технічного
50 дихлорміду й 90,0 г PAPI® 27 (Dow Chemical; Мідленд, Мічиган), емульгували у водній фазі, що складається з 100,0 г Kraftperse® 25M (Mead Westvaco; Річмонд, Вірджинія), 20,0 г суміші поверхнево-активних речовин А, 5,0 г Proxel® GXL (Arch Chemicals; Смирна, Джорджія), 10,0 г Avicel® CL 611 (FMC Biopolymers; Філадельфія, Пенсільванія), 1,20 г Kelzan® S (CPKelco; Атланта, Джорджія) і 1864 г демінералізованої води, за допомогою гомогенізатора Silverson (Silverson; Цинциннаті, Огайо), укомплектованого стандартною емульсійною насадкою.
55 Швидкість гомогенізатора поступово збільшували до досягнення середньооб'ємного медіанного розміру частинок приблизно 8 мкм (досягали при приблизно 5000 обертів за хвилину) за результатами вимірювання за допомогою лазерно-дифракційного аналізатора розмірів частинок Malvern Mastersizer 2000 (Malvern; Вестбороу, Массачусетс). Потім полісечовинну оболонку
60 капсули отримували шляхом додавання 216,1 г 10 %-го водного розчину етилендіаміну (Aldrich;

Сент-Луїс, Міссурі) при помірному перемішуванні. Нарешті, додавали 262,2 г демінералізованої води для отримання композиції у вигляді суспензії капсул із вмістом 400 г/л ацетохлору (розрахункова густина = 1,064 г/мл, технічна чистота 95,5 %). Підсумковий середньооб'ємний медіанний розмір частинок складав 7,9 мкм за результатами вимірювання за допомогою Mastersizer 2000.

Приклад 2: Отримання композиції В

Органічну фазу, що складається з 1736 г технічного ацетохлору, 144,6 г технічного дишлорміду й 119,7 г PAPI® 27 емульгували у водній фазі, що складається з 100,0 г Kraftsperser® 25M, 20,0 г суміші поверхнево-активних речовин А, 5,0 г Proxel® GXL, 10,0 г Avicel® CL 611 (FMC Biopolymers; Філадельфія, Пенсільванія), 1,20 г Kelzan® S і 1864 г демінералізованої води, за допомогою гомогенізатора Silverson, укомплектованого стандартною емульсійною насадкою. Швидкість гомогенізатора поступово збільшували до досягнення середньооб'ємного медіанного розміру частинок приблизно 8 мкм (досягали при приблизно 5000 обертів за хвилину) за результатами вимірювання за допомогою лазерно-дифракційного аналізатора розмірів частинок Malvern Mastersizer 2000. Потім отримували полісечовинну оболонку капсул шляхом додавання 287,3 г 10 %-го водного розчину етилендіаміну при помірному перемішуванні. Нарешті, додавали 127,7 г демінералізованої води для отримання композиції у вигляді суспензії капсул із вмістом 400 г/л ацетохлору (розрахункова густина = 1,065 г/мл, технічна чистота 95,5 %). Підсумковий середньооб'ємний медіанний розмір частинок складав 8,2 мкм за результатами вимірювань за допомогою Mastersizer 2000.

Обчислення для визначення товщини оболонки мікрокапсули для композицій А і В

Обчислення кількостей компонентів оболонки капсули, необхідних для досягнення цільової товщини стінки оболонки, було основане на геометричній формулі, що зв'язує об'єм сфери з її радіусом. Якщо передбачається морфологія у вигляді ядро-оболонка, де ядро складається з компонентів, що не утворюють стінку оболонки, нерозчинних у воді (гербіцид і гербіцидний антидот), і стінка оболонки складається з матеріалів, що полімеризуються (розчинні в олії й воді мономері), то рівняння (1) позначає зв'язок між відношенням об'єму ядра (V_c) до суми об'ємів ядра і оболонки (V_s) і відповідним їм радіусом, де r_s являє собою радіус капсули, включаючи оболонку, а l_s являє собою товщину оболонки.

$$\frac{V_c + V_s}{V_c} = \left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 \quad (1)$$

Розв'язок рівняння (1) для об'єму оболонки дає

$$V_s = V_c \left(\left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (2)$$

Заміна маси (m_i) і густин (d_i) на відповідні ним об'єми ($m_s/d_s = V_s$ і $m_c/d_c = V_c$, де нижні s або c стосуються оболонки або ядра, відповідно) і розв'язок відносно маси оболонки дає

$$m_s = m_c \frac{d_s}{d_c} \left(\left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (3)$$

Щоб спростити обчислення й застосувати безпосередньо відповідні маси ядра капсули й компоненти оболонки, зробили допущення про те, що відношення густин d_s/d_c приблизно дорівнює одиниці, що привело до рівняння (4).

$$m_s \approx m_c \left(\left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (4)$$

Роблячи заміни $m_c = m_o - m_{OSM}$, $m_s = m_o + (f_{WSM/OSM}) m_{OSM} - m_c$ і $f_{WSM/OSM} = m_{WSM}/m_{OSM}$ (відношення розчинного у воді мономеру до розчинного в олії мономеру), де m_o являє собою загальну масу олійних компонентів (гербіциду, гербіцидного антидоту й розчинного в олії мономеру), m_{OSM} являє собою масу розчинного в олії мономеру, і m_{WSM} являє собою масу розчинного у воді мономеру, і розв'язок відносно m_{OSM} дає

$$m_{OSM} = \frac{m_o \left(\left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right)}{f_{WSM / OSM} + \left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3} \quad (5)$$

У прикладах 1 і 2 розчинний у воді мономер застосовували на основі еквівалента 1,07:1 відносно розчинного в олії мономеру в усіх випадках отримання капсульних суспензій.

Приклад 3: Оцінка пошкодження кукурудзи в оранжереї внаслідок застосувань на досховій стадії

Декілька водних суспензій мікрокапсул, що містять ацетохлор, як наведено в даному описі, тестували на їх селективність відносно кукурудзи в оранжереї при внесенні гербіциду шляхом розбризкування на досховій стадії. Обробки здійснювали за допомогою машини-розбризкувача виробництва Allen Machine Works (Мідленд, Мічіган). Розбризкувач був обладнаний соплом для розбризкування 8002E із розбризкуванням під тиском у 262 кілопаскаля (кПа) і зі швидкістю 2,2 миль на годину (миль/година) (3,54 кілометри на годину (км/г)) для внесення 187 літрів на гектар (л/га). Висота сопла складала 46 сантиметрів (см) над горщиками. Застосовували оранжерейний субстрат мінеральний ґрунт:грубий пісок (у співвідношенні 80:20), який мав наступний гранулометричний склад: пісок, пил і мул 36, 42 і 23 %, відповідно, і класифікувався як суглинок із рН 7,9, із вмістом органічної речовини 2,4 % і катіонообмінною місткістю (ЕКО) 10,4 мг-екв (meq)/100 г. Рослинний матеріал вирощували в оранжереї при денній і нічній температурах, встановлених на 26-28°C. Денне світло забезпечували металогалоїдними верхніми лампами потужністю 1000 ват із середнім освітленням у 500 мікроЕйнштейн на квадратний метр на секунду ($\text{мкЕ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) фотосинтетично активної радіації (ФАР). Тривалість дня становила 16 годин. Рослинний матеріал поливали зверху протягом усієї тривалості експерименту чистою міською водопровідною водою. Підрахунок густини рослинного покриву проводили на 7-14 дні після застосування залежно від часу, необхідного для проростання кожного виду. Візуальну оцінку пошкодження у відсотках здійснювали за шкалою від 0 до 100 % у порівнянні з необробленими контрольними рослинами (де 0 відповідає відсутності пошкодження, а 100 відповідає повному знищенню рослини).

Композиції гербіциду ацетохлору, застосовані для обробок 1-6 у таблиці 1 шляхом розбризкування на досховій стадії, являють собою капсульні суспензії водних дисперсій мікрокапсульованого гербіциду ацетохлору, що містять знижену кількість гербіцидних антидотів, наведених у даному описі, тоді як композиції гербіциду ацетохлору, застосовані для обробок 7а-с у таблиці 1, наведені з метою порівняння. Композиції, застосовані для обробок 1-4 і 7а в таблиці 1, отримували подібно до того, що й композицію А й композицію В (описані в прикладах 1 і 2) шляхом зміни експериментальних параметрів, застосовуваних для отримання різних капсул способом, відомим фахівцям у галузі техніки.

Пошкодження кукурудзи у відсотках визначали для кожної з обробок ацетохлору, показаних у таблиці 1. Усі обробки за даним винаходом (обробки 1-6) викликали менше пошкодження кукурудзи, ніж порівняльні обробки (обробки 7а-с). Порівняльні обробки включали капсульну композицію ацетохлору/дихлорміду, у якій товщина стінки оболонки складала 10 нм (обробка 7а), комерційний мікрокапсульований продукт ацетохлору/дихлорміду, відомий як гербіцид Topnotch® (обробка 7b) і типову композицію емульгованого концентрату (ЕС) ацетохлору, що не містить антидот (обробка 7с).

Таблиця 1

Дослідження пошкоджень кукурудзи в оранжереї в результаті застосування шляхом розбризкування на досходовій стадії суспензій капсул із ацетохлором за даним винаходом, що містять знижену кількість антидоту дихлорміду

	Опис обробки	Норма внесення ацетохлору (г аі/га)	Вагове співвідношення гербіциду до антидоту	Вимірювання капсули (розмір/товщина оболонки)	Вагове співвідношення ядро/полісечовинна оболонка	Пошкодження кукурудзи (%)
1	Капсульований ацетохлор	2688	Без антидоту	3 мкм/50 нм	9,3:1	3,5
2	Капсульований ацетохлор/дихлормід	2688	Від 12 до 1	3 мкм/50 нм	9,3:1	1,3
3	Капсульований ацетохлор	2688	Без антидоту	8 мкм/50 нм	24,8:1	12,5
4	Капсульований ацетохлор/дихлормід	2688	Від 12 до 1	8 мкм/50 нм	26,0:1	7,5
5	Композиція А	2520	Від 12 до 1	8 мкм/75 нм	17,1:1	1,3
6	Композиція В	2520	Від 12 до 1	8 мкм/100 нм	12,7:1	1,8
7a	Капсульований ацетохлор/дихлормід	2688	Від 12 до 1	8 мкм/10 нм	132,5:1	41,3
7b	Гербіцид Topnotch®	2688	Від 6 до 1	8 мкм/112 нм	11,4:1	13,8
7c	Ацетохлор ЕС	2688	Без антидоту	na	na	30

Гербіцид Topnotch® (Dow AgroSciences LLC; Індіанаполіс, Індіана) являє собою водну суспензію мікрокапсул, що містить 383 г аі/л ацетохлору й 64 г/л дихлорміду з полісечовинною оболонкою мікрокапсули, отриманою шляхом реакції поліконденсації на межі розділення фаз суміші поліметилєнполіфенілізоціанату й толуолдіізоціанату без застосування мономеру діаміну;
na = непридатне.

Приклад 4: Оцінка суспензій капсульованого ацетохлору, застосованих до кукурудзи в польових умовах

- 5 Водні суспензії мікрокапсул, що містять ацетохлор, як наведено в даному описі, оцінювали в польових випробуваннях, щоб установити їх дію на бур'яни й селективність відносно кукурудзи. У кожному місці випробування сіяли комерційно доступний гібрид кукурудзи, придатний для цієї місцевості й місцевих умов вирощування. Відразу ж після сівби на досходовій стадії проводили повну обробку поверхні ґрунту. Після появи сходів сільськогосподарської культури, коли
- 10 кукурудза досягала стадії зросту V2-V3 (2-3 видимих листових вузла), проводили післясходові обробки поверх сільськогосподарської культури. Гербіцидні обробки проводили за 1/2X, 1X або 2X норми внесення згідно з рекомендованими нормами внесення продукту, які залежали від типу ґрунту. У таблиці 2 перелічені норми внесення гербіциду для різних типів ґрунту у випробуваннях даного винаходу. Оцінку стійкості сільськогосподарської культури при всіх
- 15 обробках, виражену у відсотках за візуальною оцінкою загальмованості росту, хлорозу, некрозу й загального пошкодження відносно необроблених ділянок, проводили приблизно через 3, 7, 14 і 28 днів після застосування післясходових обробок. Оцінки дії всіх обробок відносно присутнього бур'яну й виражені у відсотках за візуальною оцінкою боротьби в порівнянні з необробленими ділянками проводили приблизно через 14, 28, 42 і 56 днів після застосування
- 20 післясходових обробок.

Таблиця 2

Норми внесення гербіциду за типом ґрунту

1X норми внесення за типом ґрунту:		
	1X норми внесення (г ai/га)	
	Вміст ґрунтової органічної речовини	
Текстура ґрунту*	менше 3 %	3 % або більше
Груба		
Keystone	3381 (2,3 gt/ac)	3675 (2,5 gt/ac)
Композиція А	1932	2100
Композиція В	1932	2100
Aatrex L	1288	1400
Degree Xtra	3280 (2,9 gt/ac)	3280 (2,9 gt/ac)
Середня		
Keystone	3822 (2,6 gt/ac)	3969 (2,7 gt/ac)
Композиція А	2184	2268
Композиція В	2184	2268
Aatrex L	1456	1512
Degree Xtra	3733 (3,3 gt/ac)	3733 (3,3 gt/ac)
Тонка		
Keystone	4116 (2,8 gt/ac)	4410 (3,0 gt/ac)
Композиція А	2352	2520
Композиція В	2352	2520
Aatrex L	1568	1680
Degree Xtra	3903 (3,45 gt/ac)	3903 (3,45 gt/ac)

* Текстурні класи ґрунтів:

грубий = пісок, суглинковий пісок, супісок;

середній = суглинок, пил, пилуватий суглинок;

тонкий = важкий пилуватий суглинок, важкий супіщаний суглинок, супіщана глина, пилувата глина, важкий суглинок, глина.

Додаткові примітки для таблиці 2:

1 qt/ac Keystone=1,3125 фунта ai/к.е. = 0,75 фунта ai/к.е. ацетохлору + 0,5625 фунта ai/ к.е. атразину

1 qt/ac Keystone=1470 г ai/га = 840 г ai/га ацетохлору + 630 г ai/га атразину

Keystone: співвідношення ацетохлор:атразину 1,3333:1

Композиція 1 або Композиція 2+Aatrex L: співвідношення ацетохлор:атразин 1,50:1

1 qt/ac Degree Xtra=1,01 фунта ai/к.е. = 1131,2 г ai/га

- 5 Таблиці 3 і 4 містять дані відносно дії на бур'яни при досходовому й післясходовому застосуванні, відповідно, двох композицій за даним винаходом (Композиція А і Композиція В) і комерційних гербіцидних продуктів Keystone® і Degree Xtra® на 3 види бур'янів, як правило, виявлених у кукурудзі. Таблиці 5 і 6 містять дані про пошкодження кукурудзи при досходовому й післясходовому застосуванні, відповідно, 2х композицій за даним винаходом (Композиція А і Композиція В) і комерційних гербіцидних продуктів Keystone® і Degree Xtra®. Гербіцид Keystone® (Dow AgroSciences LLC; Індіанополіс, Індіана) являє собою суспензією, що містить 360 г ai/л ацетохлору, 60 г/л антидоту дихлорміду й 264 г ai/л атразину. Гербіцид Degree Xtra® (Monsanto; Крев-Кер, Міссурі) являє собою водну суспензію мікрокапсул, що містить 324 г ai/л капсульованого ацетохлору й антидот фурилазол і дисперсію 161 г ai/л атразину.
- 10

Таблиця 3

Результати боротьби з бур'янами при досходовому застосуванні шляхом розбризкування танкових сумішей, що містять (1) суспензії капсул ацетохлору, що містять антидот, і (2) водну суспензію атразину

Обробка		Норма внесення	% візуального пошкодження рослин ¹		
Номер	Опис		ABUTH	SETFA	PANDI
1	Keystone®	1/2X	53	100	66
2	Композиція А + атразин ²	1/2X	43	100	75
3	Композиція В + атразин ²	1/2X	49	100	74
4	Keystone®	1X	69	100	88
5	Композиція А + атразин ²	1X	65	100	
6	Композиція В + атразин ²	1X	79	100	90
7	Degree Xtra®	1X	55	100	20

¹ Результати обробки бур'янів ABUTH (канатник) і SETFA (гігантський лисохвіст) оцінювали через 54 дні після застосування гербіциду; результати обробки бур'яну PANDI (просо роздвоєно квіткове) оцінювали через 39 днів після застосування гербіциду;

² атразин під торговою маркою Aatrex® L (Syngenta).

Таблиця 4

Результати боротьби з бур'янами при післясходовому застосуванні шляхом розбризкування танкових сумішей, що містять (1) суспензії капсул ацетохлору, що містять антидот, і (2) водну суспензію атразину

Обробка		Норма внесення	% візуального пошкодження рослин ¹		
Номер	Опис		ABUTH	SETFA	PANDI
1	Keystone®	1/2X	53	48	36
2	Композиція А + атразин ²	1/2X	53	58	28
3	Композиція В + атразин ²	1/2X	55	60	44
4	Keystone®	1X	48	45	28
5	Композиція А + атразин ²	1X	86	78	55
6	Композиція В + атразин ²	1X	84	79	56
7	Degree Xtra®	1X	55	55	25

¹ Результати обробки бур'янів ABUTH (канатник) і SETFA (гігантський лисохвіст) оцінювали через 29 днів після застосування гербіциду; результати обробки бур'яну PANDI (просо роздвоєно квіткове) оцінювали через 28 днів після застосування гербіциду;

² атразин під торговою маркою Aatrex® L (Syngenta).

Таблиця 5

Пошкодження кукурудзи в результаті застосування обробки на досходовій стадії шляхом розбризкування танкових сумішей, що містять (1) суспензії капсул ацетохлору, що містять антидот, і (2) водну суспензію атразину

Обробка			Середнє пошкодження кукурудзи ¹	
Номер	Опис	Норма внесення	% візуально	Повторності
1	Keystone®	1X	3	24
2	Композиція А + атразин ²	1X	1	20
3	Композиція В + атразин ²	1X	1	24
4	Keystone®	2X	4	24
5	Композиція А + атразин ²	2X	3	24
6	Композиція В + атразин ²	2X	1	24
7	Degree Xtra®	1X	0	24

¹ Оцінку проводили через 14-30 днів після обробки;

² атразин під торговою маркою Aatrex® L (Syngenta; Уілмінгтон, Делавер).

Таблиця 6

Пошкодження кукурудзи в результаті застосування обробки на післясходовій стадії шляхом розбризкування танкових сумішей, що містять (1) суспензії капсул ацетохлору, що містять антидот, і (2) водну суспензію атразину

Обробка			Середнє пошкодження кукурудзи ¹	
Номер	Опис	Норма внесення	% візуально	Повторності
1	Keystone®	1X	3	24
2	Композиція А + атразин ²	1X	1	24
3	Композиція В + атразин ²	1X	1	24
4	Keystone®	2X	18	24
5	Композиція А + атразин ²	2X	2	22
6	Композиція В + атразин ²	2X	2	24
7	Degree Xtra®	1X	1	24

¹ Оцінку проводили через 2-4 дні після обробки;

² атразин під торговою маркою Aatrex® L (Syngenta).

- Даний винахід не обмежений охопленням варіантів здійснення, розкритих у даному описі, які
- 5 призначені для ілюстрації декількох аспектів даного винаходу, і будь-які функціонально еквівалентні варіанти здійснення входять до об'єму даного винаходу. Різні модифікації композицій і способів у доповнення до показаних і описаних у даному описі будуть очевидні фахівцям у галузі техніки й, передбачається, що вони входять до об'єму прикладеної формули винаходу. Додатково, незважаючи на те, що у вищезгаданих варіантах здійснення обговорені
- 10 тільки конкретні представницькі комбінації компонентів композиції й стадій способу, розкриті в даному описі, інші комбінації компонентів композиції й стадій способу будуть очевидні фахівцям у галузі техніки й також, передбачається, що вони входять до об'єму прикладеної формули винаходу. Таким чином, у даному описі може бути явно вказана комбінація компонентів або стадій способу; однак інші комбінації компонентів і стадій способу включені, незважаючи на те,
- 15 що не вказані явно. Термін "що складається з" і його варіації застосовані в даному описі як синоніми терміну "що включає" і його варіацій і є відкритими необмежуваними термінами.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 20 1. Водна капсульна суспензія ацетохлору, яка містить знижені кількості гербіцидного антидоту, що містить:
- а) мікрокапсулу, що складає відносно суспензії капсул, від 200 до 700 г/л, причому мікрокапсула містить

- i) нерозчинну у воді полісечовинну оболонку, де нерозчинну у воді полісечовинну оболонку отримують реакцією поліконденсації на межі розділення фаз між розчинним у воді мономером діаміну і розчинним у олії мономером поліізоціанату, у якому молярне відношення аміногруп до ізоціанатних груп складає менше 1,1, стінка оболонки має товщину, більшу 50 нм і меншу 150 нм, і середній розмір частинок складає від 2 до 15 мкм, і
- ii) внутрішнє рідке ядро, де внутрішнє рідке ядро містить відносно суспензії капсул від 200 грамів на літр (г/л) до 550 г/л ацетохлору і від більше 0 до 50 г/л гербіцидного антидоту, у якому масове співвідношення ацетохлору і гербіцидного антидоту становить більше 10, де масове співвідношення внутрішнього рідкого ядра і нерозчинної у воді стінки полісечовинної оболонки складає від 6 до 30;
- b) водну дисперсійну фазу, що складає відносно суспензії капсул від 250 до 750 г/л води; і
- c) щонайменше одну з емульгуючих і диспергуючих поверхнево-активних речовин, що складають відносно суспензії капсул від 1 г/л до 100 г/л.
2. Водна капсульна суспензія ацетохлору за п. 1, у якій гербіцидним антидотом є беноксакор, клоквінтоцет, ціометриніл, ципросульфамід, дихлормід, дициклонон, діетолат, фенхлоразол, фенклорим, флуразол, флуксофенім, фурилазол, ізоксадифен, 2-(дихлорометил)-2-метил-1,3-діоксолан (jiesaoxan), N-аліл-N-(алілкарбамоїлметил)-2,2-дихлороацетамід (jiesaoxi), мефенпір, мефенат, нафтойний ангідрид, оксабетриніл або їх суміші або похідні.
3. Водна капсульна суспензія ацетохлору за п. 1, у якій гербіцидним антидотом є дихлормід.
4. Водна капсульна суспензія ацетохлору за п. 1, у якій розчинним у олії мономером поліізоціанату є поліметилєнполіфенілізоціанат.
5. Водна капсульна суспензія ацетохлору за п. 1, у якій розчинним у воді мономером діаміну є етилендіамін, пропілендіамін або ізопропілендіамін.
6. Водна капсульна суспензія ацетохлору за п. 1, у якій мономером поліізоціанату є поліметилєнполіфенілізоціанат, і розчинним у воді мономером діаміну є етилендіамін.
7. Водна капсульна суспензія ацетохлору за п. 1, у якій диспергуючою поверхнево-активною речовиною є суміш додецилбензолсульфонату кальцію, ізобутанол-ініційований ЕО-ПО блок-співполімер і нафтовий вуглеводневий розчинник.
8. Водна капсульна суспензія ацетохлору за п. 1, у якій водна капсульна суспензія ацетохлору додатково включає додатковий гербіцид.
9. Водна капсульна суспензія ацетохлору за п. 8, у якій додатковим гербіцидом є атразин, бенфуресат, бентазон, бутафенацил, кломазон, клопіралід, ціанізін, дикамба, 2,4-дихлорфеноксіоцтова кислота, дифлуфензопір, діурон, ЕРТС, флорасулам, флуфенацет, флуметсулам, флуміклорак-пентил, флуороксіпір, форамсульфурон, фуміклорак, гліфосат, глүфосинат, глүфосинат-амоній, галосульфурон, імідазолінони, ізоксафлүтол, піроксасульфон, лінурон, мезотріон, метосулам, метрибузін, нікосульфурон, оксифлүорфен, пендиметалін, примісульфурон, просульфурон, римсульфурон, симазін, сулкотріон, тербутилазін, тифенсульфурон, тифенсульфурон-метил або їх суміші.
10. Спосіб підвищення рівня безпеки для кукурудзи при здійснюваних розбризкуваннях гербіцидних обробках, що містять ацетохлор, який включає застосування водної суспензії капсул ацетохлору за п. 1.
11. Спосіб отримання водної суспензії мікрокапсул, що містить ацетохлор і знижену кількість гербіцидного антидоту за будь-яким з пп. 1-9, де спосіб включає:
- a) об'єднання води й розчинних у воді або диспергованих у воді інгредієнтів із розчинною в олії диспергуючою або емульгуючою поверхнево-активною речовиною, ацетохлором, гербіцидним антидотом і мономером поліізоціанату й утворення емульсії типу олія-у-воді за допомогою гомогенізації суміші з великою швидкістю зсуву до отримання бажаного розміру крапель емульсії; і
- b) утворення полісечовинної оболонки шляхом додавання розчинного у воді мономера діаміну до емульсії на зразок олія-у-воді для отримання водної суспензії мікрокапсул.
12. Спосіб за п. 11, у якому гербіцидним антидотом є беноксакор, клоквінтоцет, ціометриніл, дихлормід, дициклонон, діетолат, фенхлоразол, фенклорим, флуразол, флуксофенім, фурилазол, ізоксадифен, 2-(дихлорометил)-2-метил-1,3-діоксолан (jiesaoxan), N-аліл-N-(алілкарбамоїлметил)-2,2-дихлороацетамід (jiesaoxi), мефенпір, мефенат, оксабетриніл або їх суміші, або похідні.
13. Спосіб за п. 11, у якому гербіцидним антидотом є дихлормід.
14. Спосіб за п. 11, у якому гербіцидним антидотом є фурилазол.
15. Спосіб за п. 11, що додатково включає додавання додаткового гербіциду до водної суспензії капсул.

16. Спосіб за п. 15, у якому додатковим гербіцидом є атразин, бенфуресат, бентазон, бутафенацил, кломазон, клопіралід, ціанізин, дикамба, 2,4-дихлорфеноксіоцтова кислота, дифлуфензопір, діурон, ЕРТС, флорасулам, флуфенацет, флуметсулам, флуміклорак-пентил, флуороксипір, форамсульфурон, фуміклорак, гліфосат, глуфосинат, глуфосинат-амоній, 5 галосульфурон, імідазолінони, ізоксафлутол, піроксасульфен, лінурон, мезотріон, метосулам, метрибузин, нікосульфурон, оксифлуорфен, пендиметалін, примісульфурон, просульфурон, римсульфурон, симазин, сулкотріон, тербутилазин, тіфенсульфурон, тіфенсульфурон-метил або їх суміші.

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601