

**УКРАЇНА****(19) UA****(11) 103689****(13) C2****(51) МПК****A01N 25/04** (2006.01)**A01N 47/24** (2006.01)**A01N 43/653** (2006.01)**A01N 43/56** (2006.01)

**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки:	<b>а 2012 01068</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и):	<b>Фінч Чарльз В. (US)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки:	<b>13.07.2010</b>	<b>(73)</b> Власник(и):	<b>БАСФ СЕ,</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід:	<b>11.11.2013</b>		67056 Ludwigshafen, Germany (DE)
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>61/225,380</b>	<b>(74)</b> Представник:	<b>Петров Андрій Володимирович, реєстр. №139</b>
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	<b>14.07.2009</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 0180828, A, 01.11.2001 WO 2009007328, A, 15.01.2009 EP 1 060 667, A, 20.12.2000
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	<b>US</b>		
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку:	<b>12.03.2012, Бюл.№ 5</b>		
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту:	<b>11.11.2013, Бюл.№ 21</b>		
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	<b>РСТ/EP2010/060072, 13.07.2010</b>		

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВОДНОЇ СУСПЕНЗІЇ ОРГАНІЧНОЇ ПЕСТИЦИДНОЇ СПОЛУКИ****(57) Реферат:**

Спосіб одержання водної суспензії органічної пестицидної сполуки, яка має розчинність у воді не більше ніж 2 г/л при 20 °С і температуру плавлення не більше ніж 110 °С і яка здатна до утворення щонайменше однієї кристалічної модифікації, у якій органічна пестицидна сполука значною мірою присутня у формі кристалічних частинок, при цьому спосіб включає: а) забезпечення водної емульсії органічної пестицидної сполуки, у якій органічна пестицидна сполука присутня у формі крапель аморфної форми органічної пестицидної сполуки, і b) додавання водної суспензії зазначеної органічної пестицидної сполуки, у якій органічна пестицидна сполука значною мірою присутня у формі кристалічних частинок, в якому додавання на етапі b) проводиться при температурі нижче температури плавлення кристалічної форми органічної пестицидної сполуки.

**UA 103689 C2**



Дійсний винахід належить до способу одержання водної суспензії органічної пестицидної сполуки, яка має розчинність у воді не більше, ніж 2 г/л при 20 °C і температурі плавлення не більше, чим 110 °C і яка здатна утворювати, щонайменше, одну кристалічну модифікацію, де органічна пестицидна сполука представлена значною мірою у вигляді кристалічних частинок.

Органічні пестицидні сполуки, які мають низьку розчинність у воді, тобто розчинність у воді при 20 °C/1013 мбар не більше, ніж 2 г на літр, є часто утворюваними у вигляді концентратів водних суспензій, які також мають позначення SC (або у випадку складів для обробки насіння як FS склади, або просто FS). В SC, і також як в FS складах, пестициди присутні у формі тонкодисперсних частинок, які є суспендованими у водній рідкій фазі, яка, за винятком води, як правило, містить, щонайменше, одну поверхнево-активну речовину для стабілізації пестицидних частинок і які можуть містити додаткові добавки для препаратів, такі як модифікатори реології, біоциди, барвники, антивспінювачі (противовспінюючі агенти) і антифризні агенти. У більшості випадків, SC можуть легко розбавлятися водою й у такий спосіб забезпечити легкий в обігу спосіб застосування пестициду в умовах експлуатації. Крім того, SC і FS головним чином містять тільки малі кількості або не містять зовсім органічні летучі речовини й у такий спосіб є переважними з екологічних міркувань.

Незважаючи на зазначені переваги, які пов'язані з використанням SC і FS, існує ряд проблем, які є відомими для кваліфікованого фахівця в даній галузі техніки, які іноді зустрічаються з SC і FS у результаті осідання в способі тривалого зберігання або зберігання при підвищених температурах, опір осілих частинок ре-суспендуванню й утворення кристалічного матеріалу при зберіганні. Як наслідок, склади можуть ставати складними для обробки й біоефективність може бути змінена.

Коли низькоплавкі органічні пестициди утворені у вигляді SC можна стикнутися із труднощами під час готування. SC і FS є головним чином приготовленими за допомогою суспендування одного або більш органічних пестицидних сполук у воді, яка містить підходящі поверхнево-активні речовини й необов'язково крім того добавки для препаратів і здрібнювання суспендованих пестицидних частинок до бажаного розміру частинок. Проте, для цього методу потрібно головним чином, щоб органічна пестицидна сполука перебувала у твердому стані, переважно в кристалічному стані, тому що органічні пестициди можуть засмітити подрібнюючий апарат. Для низькоплавких пестицидів готування твердих, зокрема кристалічних матеріалів є найчастіше важким. Крім того, пестицид може розплавиться в способі здрібнювання через механічну енергію, уведену за допомогою здрібнювання, тим самим викликаючи закупорку подрібнюючого апарату.

Було окремо запропоновано приготувати легкоплавкі концентрати водної суспензії, нерозчинних у воді органічних сполук за допомогою способу плавлення-емульгування. У способі плавлення-емульгування розплавлена органічна сполука емульгована у водній фазі за допомогою застосування високого зрушення до суміші, яка потім охолоджується. Плавлення-емульгування, як правило, приводить до водним суспензій або емульсій, у яких частинки суспендованих/емульгованих активних інгредієнтів присутні у формі крапель переохолодженого розплаву.

EP-A 249075 розкриває спосіб готування складу концентрату водної суспензії низькоплавкого пестициду пендиметаліну, де спосіб включає емульгування розплавленого пендиметаліну у водному розчині, який містить поверхнево-активні речовини й противовспінювач, охолодження емульсії до затвердіння крапель пендиметаліну й здрібнювання одержаної в такий спосіб суспензії до бажаного розміру частинок частинки пендиметаліну.

EP-A 145 879 розкриває спосіб готування водних суспензій пестицидних сполук, де розплавлена пестицидна сполука дозується в холодний потік водного розчину добавок для препаратів. Проте, цей спосіб є обмеженим для пестицидних сполук, які мають крапку плавлення значно вище 70 °C.

EP-A 1060667 розкриває спосіб готування концентратів водних суспензій розчинних у воді кристалічних активних речовин, де потік розплавленої активної речовини є комбінований при умовах високих зусиль зрушення в змішувальній камері з потоком водного розчинника, тим самим емульгуючи розплавлену активну сполуку, де час перебування в змішувальній камері обраний таким чином, що емульсія охолоджується нижче температури плавлення активної речовини й частинки активної речовини затверджують перед тим як вилучити зі змішувальної камери. Спосіб, проте, є обмеженим для пестицидних сполук, які швидко кристалізуються при охолодженні.

Незважаючи на те, що ці способи в більшості випадків дозволяють приготувати концентрати водних розчинів нерозчинних у воді пестицидних сполук, вони мають деякі обмеження або

недоліки. Наприклад, одержані концентрати суспензій можуть бути обмеженої стабільності, зокрема, коли пестицидна сполука має низьку температуру плавлення й/або показує повільний темп кристалізації при охолодженні. Це має місце, тому що частинки пестицидної сполуки можуть перетерплювати неконтрольований ріст частинок за рахунок "дозрівання Оствальда" і залишкова розчинність пестициду у водному суспензійному середовищі буде достатньою для кристалізаційних способів, таких як кристалізація аморфного матеріалу або фази зміни аллотропних форм, коли пестициди здатні утворювати поліморфи. Ці проблеми стануть явними, коли суспензійний концентрат зберігається при підвищених і/або змінних температурах.

Піраклостробін (IUPAC: метил {2-[1-(4-хлорофеніл)піразол-3-ілоксиметил]феніл}(метокси)карбамат; Cas-no. 175013-18-0) є низькоплавкою фунгіцидною сполукою, яка має температуру плавлення нижче 68 °C. Піраклостробін є практично нерозчинним у воді (розчинність < 2 мг/л при 20 °C) (дивитися, наприклад, Herms, S., Seehaus, K., Koehle, H., i Conrath, U. (2002) Pyraclostrobin - "More than just a Fungicide" Phytomedizin 32:17; C.D.S. Tomlin (Ed.), "The Pesticide Manual", 14<sup>th</sup> ed. BCPC Publications Hampshire 2006).

Піраклостробін як відомо існує в чотирьох різних енантіотропних кристалічних формах (модифікаціях) I-IV, модифікація IV є термодинамічно найбільш стійкою формою (дивитися WO 2006/136357). Незважаючи на те, що концентрати водної суспензії піраклостробіну були описані в цій галузі техніки, вони є складними в готуванні шляхом традиційно застосовуваних способів, зокрема з огляду низької температури плавлення піраклостробіну. Крім того, готування кристалічного піраклостробіну є тепер трудомістким й займає багато часу й у такий спосіб підвищує витрати на готування концентратів піраклостробіну водної суспензії.

У зв'язку із цим завданням дійсного винаходу є забезпечити спосіб готування стабільних водних складів у формі концентратів водних суспензій, в яких сполуки містять, щонайменше, одну органічну пестицидну сполуку, яка не має зовсім або має лише обмежену розчинність у воді і яке має низьку температуру плавлення. Цей спосіб повинен дозволити подолати недоліки попереднього рівня техніки й спосіб повинен дозволити приготувати стабільні суспензійні концентрати пестицидних сполук, які мають низьку температуру плавлення й будуть здатними утворювати кристалічні матеріали. Спосіб повинен бути зокрема підходящим для готування стабільних водних суспензійних концентратів, які містять піраклостробін, зокрема форму IV піраклостробіну.

У цей час установлено, що ці й додаткові цілі будуть виконані за допомогою способу одержання водної суспензії органічної пестицидної сполуки, яка має розчинність у воді не більше, ніж 2 г/л при 20 °C і температурі плавлення не більше, ніж 110 °C і яка здатна до утворення щонайменше однієї кристалічної модифікації, у якій органічна пестицидна сполука значною мірою присутня у формі кристалічних частинок, де спосіб включає наступні етапи а) і б):

а) забезпечення водної емульсії органічної пестицидної сполуки, де органічна пестицидна сполука присутня у формі крапель аморфної форми органічної пестицидної сполуки, і

б) додавання водної суспензії зазначеної органічної пестицидної сполуки, де органічна пестицидна сполука значною мірою присутня у формі кристалічних частинок, де додавання проводиться при температурі нижче температури плавлення кристалічної форми органічної пестицидної сполуки.

Винахід заснований на неочікуваному відкритті того, що додавання малих кількостей водної суспензії, яка містить значною мірою низькоплавкі кристалічні частинки й важко розчинну або нерозчинну органічну пестицидну сполуку, до водної емульсії зазначеної пестицидної сполуки при температурі нижче температури плавлення зазначеної пестицидної сполуки включає швидку й повну кристалізацію аморфних крапель пестицидної сполуки, яка втримується у водній емульсії, не приводячи до утворення грубозернистого матеріалу, тим самим приводячи до стабільної водної суспензії органічної пестицидної сполуки, у якій органічна пестицидна сполука значною мірою присутня у формі кристалічних частинок.

Таким чином, дійсний винахід належить до способу одержання водної суспензії органічної пестицидної сполуки, яка має обмежену розчинність у воді, тобто розчинність у воді не більше, ніж 2 г/л при 20 °C, і низьку температуру плавлення головним чином не більше, ніж 110 °C і яка здатна до утворення, щонайменше, однієї кристалічної форми, у якій органічна пестицидна сполука значною мірою присутня у формі кристалічних частинок, при цьому спосіб включає:

а) забезпечення водної емульсії органічної пестицидної сполуки, у якій органічна пестицидна сполука присутня у формі крапель аморфної форми органічної пестицидної сполуки, і

б) додавання водної суспензії зазначеної органічної пестицидної сполуки, у якій органічна пестицидна сполука значною мірою присутня у формі кристалічних частинок,

в якому додавання на етапі b) проводиться при температурі нижче температури плавлення кристалічної форми органічної пестицидної сполуки.

Цей спосіб є зокрема підходящим для готування стабільних водних суспензій органічних пестицидних сполук, які мають обмежену розчинність у воді й низьку температуру плавлення і які є здатними до утворення, щонайменше, однієї стабільної кристалічної форми.

Крім цього, спосіб дійсного винаходу є пов'язаним з рядом переваг. Зокрема, спосіб дійсного винаходу не вимагає готування великої кількості твердого кристалічного матеріалу пестицидної сполуки перед початком складання й у такий спосіб це вимагає менших витрат часу й дозволяє уникнути обігу із твердим кристалічним матеріалом, що може бути особливо проблематичним, коли пестицид має низьку температуру плавлення. Крім того, спосіб дійсного винаходу не вимагає трудомістких методик здрібнювання, які, як правило, потрібні при готуванні концентратів водних суспензій.

Такі стабільні суспензії, які виходять на етапі b) заявленого способу, можуть бути використані як такі у вигляді концентрату водної суспензії сполуки зазначеної пестицидної сполуки або можуть бути використані як вихідний матеріал для додаткових сполук, зокрема концентратів водної суспензії сполук, які містять зазначену низькоплавку пестицидну сполуку, яка має низьку температуру плавлення й обмежену розчинність у воді в комбінації з одним або більше додаткових пестицидних сполук, які мають обмежену розчинність у воді головним чином не більше, ніж 2 г/л при 20 °C.

Таким чином, дійсний винахід також належить до способу А способу одержання водного пестицидного складу у формі концентрату водної суспензії, який містить, щонайменше, одну органічну пестицидну сполуку, яка має розчинність у воді не більше, ніж 2 г/л при 20 °C і температуру плавлення не більше, ніж 110 °C і яка здатна утворювати щонайменше одну кристалічну модифікацію, де спосіб включає готування водної суспензії органічної пестицидної сполуки, в якому органічна пестицидна сполука значною мірою присутня у формі кристалічних частинок, за допомогою способу, як описано тут.

"Обмежена розчинність у воді" з огляду дійсного винаходу означає, що пестицидна сполука є нерозчинною у воді або має розчинність у воді при 20 °C (1013 мбар) не більше, ніж 3 г/л або не більше, ніж 2 г/л, зокрема не більше, ніж 1 г/л, переважно не більше, ніж 0.5 г/л, особливо не більше, ніж 0.1 г/л, наприклад, від 0 до 2 г/л, зокрема від 0.01 мг/л до 1 г/л або від 0.02 мг/л до 0.5 г/л, особливо від 0.05 мг/л до 0.1 г/л. Розчинність, як правило, буде визначатися в деіонізованій воді при 20 °C.

"Низька температура плавлення" з огляду дійсного винаходу означає, що пестицидна сполука має температуру плавлення не більше, ніж 110 °C, зокрема не більше, ніж 95 °C, переважно не більше, ніж 80 °C, особливо не більше, ніж 70 °C, наприклад, від 40 до 100 °C, зокрема від 45 до 90 °C, переважно від 50 до 80 °C і особливо від 55 до 70 °C.

"Здатність до утворення, щонайменше, однієї стабільної кристалічної форми" з огляду дійсного винаходу означає, що пестицидна сполука здатна до утворення кристалічного матеріалу, який плавиться вище 25 °C, і де кристалічний матеріал переважно має температуру плавлення, щонайменше, 40 °C, зокрема, щонайменше, 45 °C, більш переважно щонайменше 50 °C і особливо щонайменше 55 °C.

"Значною мірою кристалічний" з огляду дійсного винаходу означає, що, щонайменше, 90 мас. % пестицидної сполуки, яка присутня у водній суспензії, перебуває в кристалічному стані, і що менше, ніж 10 мас. % пестицидної сполуки, яка присутня у водній суспензії, є не кристалічною, тобто аморфною. Ступінь кристалізації може бути легко визначена за допомогою порошкової рентгенівської дифракції пестицидної сполуки, за допомогою оптичного мікроскопу (у наслідок подвійної променезаломлюваності кристалічної фази), у більшості випадків також з ДСК аналізу, і в деяких випадках за допомогою ІЧ спектроскопії.

"Аморфна форма" з огляду дійсного винаходу означає, що пестицидна сполука, яка присутня у водній емульсії, є значною мірою не кристалічною, тобто, містить менше, ніж 10 мас. %, в перерахунку на загальну кількість пестицидної сполуки, або кількості, що не простежуються, кристалічного матеріалу. Аморфні форми включають рідкі форми, тобто розплави й переохолоджені розплави, і тверді аморфні форми.

Спосіб дійсного винаходу є підходящим для готування стабільних водних суспензій будь-яких органічних пестицидних сполук, які мають обмежену розчинність у воді як зазначено вище й низьку температуру плавлення як наведено вище і які є здатними до утворення, щонайменше, однієї стабільної кристалічної форми. Приклади таких органічних пестицидних сполук включають, але не обмежуються сполуками, наведеними в наведеній нижче таблиці:

Пестицидна сполука	температура плавлення [°C]	розчинність у воді <sup>1)</sup> [мг/л]
альдрин	49-60	<< 1
алахлор	39.5-41.5	242
азинофос-етил	74	33
бенфлуралін	65-66.5	< 1
бенсултап	82-83	0.7
бензоксимат	73	30
біфентрин	51-66	0.1
бінапакрил	66-67	<< 0.1
бромфос	53-54	40
бромпропілат	77	< 5
бутралін	60-61	1
хлорфоксим	66.5	2
хлорпірифос	42-43.5	2
флухлоралін	42-43.5	< 1
флуроксипір	56-57	0.9
крезоксим-метил	97	2
лінурон	93-94	75
метазахлор	80	450
метконазол	100-104.2	1400
монолінурон	92-94	735
напропамід	75	73
нітротал-ізопропіл	65	0.4
пендиметалін	54-58	0.3
фосмет	72.5	25
пікоксистробін	53-75	3.1
примікарб	90.5	2700
піколінафен	107-108	< 0.1
піраклостробін	55-64 <sup>2)</sup>	1.9
тефлутрин	44.6	0.02
трифлостробін	80	450

1) розчинність у воді в деіонізованій воді при 20 °C

2) залежно від поліморфу

Спосіб дійсного винаходу є зокрема підходящим для готування підходящих водних суспензій піраклостробіну. Спосіб дійсного винаходу є особливо підходящим для готування стабільних водних суспензій форми IV піраклостробіну, тобто, в таким способом одержаний водній суспензії, що містить піраклостробін, він є значною мірою присутнім у формі IV (також іменується модифікація IV) піраклостробіну. Таким чином, зокрема переважний варіант здійснення винаходу спрямований на спосіб, в якому пестицидна сполука, що міститься в емульсії етапу а) являє собою піраклостробін і де кристалічна пестицидна сполука, що присутня у водній суспензії, яка додається на етапі b), являє собою значною мірою кристалічний піраклостробін, зокрема піраклостробін значною мірою бути присутнім у вигляді його кристалічної форми IV.

З огляду дійсного винаходу "значною мірою присутній у формі IV (або модифікації IV) піраклостробіну" означає, що, щонайменше, 90 % піраклостробіну, присутнього в концентраті водної суспензії, присутні у вигляді його кристалічної форми IV.

Форма IV піраклостробіну була описана спочатку в WO 2006/136357, на яку в повному об'ємі робиться посилання. Форма IV може бути визначена за допомогою її характеристичної рентгенівської дифракційної діаграми, яка в рентгенівській порошкової дифрактограммі при 25 °C показує щонайменше три, зокрема щонайменше 4 і переважно всі наступні відбиття:

20 d=6.02±0.01 Å  
d=4.78±0.01 Å  
d=4.01±0.01 Å  
d=3.55±0.01 Å  
d=3.01±0.01 Å.

Кристалічний піраклостробін модифікації IV має, як правило, температуру плавлення в межах від 62 до 64 °С. Теплота плавлення, тобто кількість енергії, необхідна для плавлення кристалічної модифікації IV, становить близько від 72 до 80 Дж/г. Температури плавлення й теплоти плавлення, відображені тут належать до значень, які визначені за допомогою диференціальної калориметрії (Диференціальна Скануюча Калориметрія: ДСК, алюмінієва тигельна маса, швидкість нагрівання 5 °С/хв).

Дослідження монокристалів модифікації IV показують, що основна структура кристала є моноклінною й має просторову групу P2(1)/c. Характеристичні дані кристалічної структури форми IV (модифікації IV) зібрано в таблиці 1:

Таблиця 1

## Кристаліграфічні дані модифікації IV

Параметр	Модифікація IV
Клас	Моноклінна
Просторова група	P2(1)/c
a	998.5(3) пм
b	4780.4(10) пм
c	788.6(2) пм
$\alpha$	90°
$\beta$	105.357(6)°
$\gamma$	90°
Об'єм	3.6301(16) нм <sup>3</sup>
Z	8
Щільність (розрахована)	1.419 г/см <sup>3</sup>
R1, wR2	0.0651, 0.1574

a, b, c = довжини ребер елементарної комірки

$\alpha, \beta, \gamma$  = кути елементарної комірки

Z = кількість молекул в елементарній комірці

Одержання кристалічного піраклостробіну, зокрема форми IV піраклостробіну також були описані в WO 2006/136357, на яку в повному об'ємі робиться посилання.

Згідно із способом дійсного винаходу, водна емульсія органічної пестицидної сполуки забезпечена такою, у якій органічна пестицидна сполука присутня у формі крапель аморфної форми зазначеної органічної пестицидної сполуки. Аморфна означає, що пестицидна сполука є значною мірою присутньою не в її кристалічному стані, що означає, що кількість кристалічного матеріалу в аморфній пестицидній сполуці становить менше, ніж 10 мас. %. Аморфна пестицидна сполука може бути присутньою наприклад у формі розплаву або переохолодженого розплаву або аморфної твердої речовини. Середній розмір краплі, тобто середнє значення діаметра крапель, має значення переважно в межах від 0.5 до 10 мкм, зокрема в межах від 1 до 5 мкм, як визначено за допомогою динамічного розсіювання світла.

Середній діаметр частинки як зазначено тут, має значення середніх діаметрів частинок d(0.5) або d(об., 0.5), тобто 50 об. % частинок мають діаметр, який має значення вище, й 50 об. % частинок мають діаметр, який має значення нижче наведеного середнього значення. Таким чином, середні діаметри частинок також позначаються терміном "значення середніх діаметрів". Такі середні діаметри частинок можуть бути визначені за допомогою динамічного розсіювання світла (як правило, здійснюється на розведених суспензіях, які містять від 0.01 до 1 мас. % активного інгредієнта). Кваліфікований фахівець у даній галузі техніки знаком із цими методами, які описані, наприклад, в H. Wiese (D. Distler, Ed.), Aqueous Polymer Dispersions (Wässrige Polymerdispersionen), Wiley-vch 1999, Chapter 4.2.1, p. 40ff, і зазначена там література; H. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985), p. 399; D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991), p. 704; and H. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991), p. 6429.

Кількість пестицидної сполуки в емульсії буде мати значення головним чином у межах від 5 до 60 мас. %, переважно від 10 до 50 мас. % і зокрема від 20 до 45 мас. %, в перерахунку на загальну кількість емульсії.

На додаток до пестицидної сполуки, емульсія містить водну фазу, яка являє собою дисперсійне середовище для крапель пестицидної сполуки. Крім води, водна фаза може головним чином містити одну або більше поверхнево-активних речовин, які є підходящими для стабілізації крапель у водній фазі.

Підходящі поверхнево-активні речовини включають аніоногенні поверхнево-активні речовини, неіоногенні поверхнево-активні речовини і катіоногенні поверхнево-активні речовини або їх комбінації. Поверхнево-активні речовини включають неpolімерні поверхнево-активні речовини, які також називають емульгаторами, і polімерні поверхнево-активні речовини, які також можуть називатися як захисні колоїди. На відміну від polімерних поверхнево-активних речовин, емульгатори будуть головним чином мати значення середньої молекулярної маси  $M_N$  не більше, ніж 1000 Дальтон, тоді як polімерні поверхнево-активні речовини будуть головним чином мати значення середньої молекулярної маси  $M_N$  більш, ніж 1000 Дальтон. Тип поверхнево-активних речовин не дуже важливий, наприклад, вони можуть бути обрані з будь-яких відомих диспергуючих агентів і змочувальних агентів. Диспергуючими агентами є такі поверхнево-активні речовини, які насамперед зв'язуються з поверхнею частинок/крапель активного інгредієнту, наприклад за допомогою іоногенної й/або гідрофобної взаємодії, і які стабілізують частинки в рідкій фазі. Змочувальні агенти являють собою поверхнево-активні речовини, які, насамперед, знижують поверхневий натяг між рідкою фазою й поверхнею твердих частинок активного інгредієнту (тут, пестицидна сполука), які є диспергованими або емульгованими в рідкій фазі, тим самим сприяючи стабілізації частинок у рідкій фазі. Змочувальні агенти можуть бути обрані за допомогою фізичного виміру кутів приликання. Зокрема підходящі змочувальні агенти будуть мати кут приликання менше, ніж  $90^\circ$ , зокрема менше, ніж  $60^\circ$  (визначені при  $24^\circ\text{C}/1013\text{ мбар}$  для 1 М водного розчину змочувального агента відповідно до DIN 53914 за допомогою методу Вільгельма або відповідно до розширеного методу Вашбурна з використанням порошку пестицидної сполуки).

В основному, водні емульсії містять, щонайменше, одну поверхнево-активну речовину в кількості від 0.1 до 20 мас. %, переважно від 0.5 до 15 мас. % і зокрема від 1 до 10 мас. %, в перерахунку на загальну масу емульсії. Як правило, масове співвідношення пестициду до поверхнево-активної речовини має значення в межах від 2:1 до 50:1, і зокрема від 3:1 до 20:1.

Підходящі поверхнево-активні речовини є добре відомими для кваліфікованого фахівця в даній галузі техніки, як і способи для їх приготування; вони також є комерційно доступними, наприклад, під торговими марками, які зазначені нижче в кожному конкретному випадку.

Переважно, поверхнево-активна речовина, яка втримується у водній емульсії, містить, щонайменше, одну аніоногенну поверхнево-активну речовину. У більш переважному варіанті здійснення дійсного винаходу, поверхнево-активна речовина додатково містить, щонайменше, одну неіоногенну поверхнево-активну речовину. Якщо водна емульсія містить комбінацію, щонайменше, однієї аніоногенної поверхнево-активної речовини й, щонайменше, однієї неіоногенної поверхнево-активної речовини, масове співвідношення аніоногенної поверхнево-активної речовини й неіоногенної поверхнево-активної речовини має значення переважно від 1:5 до 5:1, зокрема від 1:3 до 3:1. Проте, емульсія може також містити тільки одну або більш неіоногенних поверхнево-активних речовин. Переважно, поверхнево-активна речовина, яка втримується у водній емульсії, містить, щонайменше, одну polімерну поверхнево-активну речовину. У більш переважному варіанті здійснення дійсного винаходу, поверхнево-активна речовина додатково містить, щонайменше, одну неpolімерну поверхнево-активну речовину. Якщо водна емульсія містить комбінацію, щонайменше, однієї polімерної поверхнево-активної речовини й щонайменше однієї неpolімерної поверхнево-активної речовини, масове співвідношення polімерної поверхнево-активної речовини й неpolімерної поверхнево-активної речовини має значення переважно від 1:5 до 5:1, зокрема від 1:3 до 3:1. Проте, емульсія може також містити тільки одну або більше неіоногенних поверхнево-активних речовин.

Аніоногенні поверхнево-активні речовини включають зокрема натрієві, калієві, кальцієві або амонієві солі

- не-polімерної аніоногенної поверхнево-активної речовини, яка має  $\text{SO}_3^-$  або  $\text{PO}_3^{2-}$  групу, наприклад

- с.1  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{22}$ -алкілсульфонати, такі як лаурилсульфонат, ізотридецилсульфонат;
- с.2  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{22}$ -алкілсульфати, такі як лаурилсульфат, ізотридецилсульфат, цетилсульфат, стеарилсульфат;
- с.3 арил- і  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{16}$ -алкіларилсульфонати, такі як нафтілсульфонат, моно-, ди- і три- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{16}$ -алкілнафтілсульфонати, такі як дибутилнафтілсульфонат, додецилдіфенілетер сульфат, моно-, ди- і три- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{16}$ -алкілсульфонати, такі як кумілсульфонат, октилбензолсульфонат, нонілбензолсульфонат, додецилбензолсульфонат і тридецилбензилсульфонат;



с.4 сульфати і сульфонати  $C_6$ - $C_{22}$ -жирних кислот і складні ефіри  $C_6$ - $C_{22}$ -жирних кислот;  
с.5 сульфати етоксильованих  $C_6$ - $C_{22}$  алканів такі як сульфати (полі)етоксильованого лаурилового спирту;

с.6 сульфати (полі)етоксильованих  $C_4$ - $C_{16}$ -алкілфенолів і сульфати (полі) етоксильованих ди- або тристирилфенолів;

с.7 моно- і діестери фосфористої кислоти, включаючи їх суміші з триестерами і їх солями, зокрема складні ефіри з  $C_8$ - $C_{22}$ -алканолами, етоксильованими  $C_8$ - $C_{22}$ -алканолами,  $C_4$ - $C_{22}$ -алкілфенолами, (полі)етоксильованими  $C_4$ - $C_{22}$ -алкілфенолами, (полі)етоксильованими ди- або тристирилфенолами; і

с.8 ди  $C_4$ - $C_{16}$  алкілестери сульфосукцинової кислоти, такі як діоктилсульфосукцинат;  
- полімерні аніоногенні поверхнево-активні речовини, які мають  $SO_3^-$  або  $PO_3^{2-}$  групу, наприклад

с.9 конденсати арилсульфонієвої кислоти, такі як нафталінсульфо кислота або фенолсульфо кислота, з формальдегідом і необов'язково з мочевиною;

- не-полімерні аніоногенні поверхнево-активні речовини, які мають, щонайменше, одну карбоксилатну групу, наприклад

с.10 жирні кислоти, такі як стеарати і

с.11  $N$ - $C_6$ - $C_{22}$ - ациламінокислоти, такі як  $N$ - $C_6$ - $C_{22}$ - ацилглутамати,  $N$ - $C_6$ - $C_{22}$ -ацилглутинати і  $N$ - $C_6$ - $C_{22}$ - ацилсаркозинати;

- полімерні аніоногенні поверхнево-активні речовини, які мають карбоксилатні групи, наприклад

с.12 аніоногенні графт або гребенчаті співполімери, що містять фрагменти полі- $C_2$ - $C_4$ -алкіленоксиду, зокрема фрагменти поліетиленоксиду ПЕО, привиті на головний полімерний ланцюг і карбоксилатні групи, приєднані до головного полімерного ланцюга;

с.13 аніоногенні співполімери, що містять, в полімеризованій формі, (i)  $C_3$ - $C_5$  мономери моноетилен ненасиченої карбонової кислоти, і (ii) гідрофобні мономери, які мають розчинність у воді не більше, ніж 60 г/л при 20 °C і 1013 мбар.

Серед аніоногенних поверхнево-активних речовин ці групи с.3, с.6, с.8, с.8, с.9, с.12 і с.13 і їх суміші є переважними.

В групі поверхнево-активних речовин с.3 перевагу віддають моно- або ди- $C_4$ - $C_8$ -алкілнафталіновим сульфо кислотам і моно- або ди- $C_4$ - $C_{16}$ - алкілбензосульфо кислоті і амонієвим солям, солям лужних металів, таким як сіль натрію або калію, і солям лужноземельних металів, зокрема їх солям кальцію. Особливо підходящими є Morwet® EFW (Akzo Nobel), і таке інше.

В групі поверхнево-активних речовин с.6 перевагу віддають амонієвим солям, солям лужних металів і солям лужноземельних металів сульфатів (полі)етоксильованим ди- або тристирилфенолам, зокрема тим, які мають від 5 до 50, зокрема від 10 до 50 або від 15 до 50 повторюваних одиниць етиленоксиду. Особливо підходящими прикладами сульфатів (полі)етоксильованих ди- або тристирилфенолів є Soprophor® 4D384 і Rhodia і таке інше.

В групі поверхнево-активних речовин с.7 перевагу віддають амонієвим солям, солям лужних металів і солям лужноземельних металів фосфатів (полі)етоксильованим ди- або тристирилфенолам, зокрема тим, які мають від 5 до 50, зокрема від 10 до 50 або від 15 до 50 повторюваних одиниць етиленоксиду.

В групі поверхнево-активних речовин с.8 перевагу віддають амонієвим солям, солям лужних металів і солям лужноземельних металів ди( $C_6$ - $C_{12}$  алкіл) сульфосукцинатам,  $C_6$ - $C_{12}$  алкілу, який має прямий ланцюг або розгалужену алкільну групу, яка має від 6 до 12 атомів вуглецю, наприклад, н-гексил, н-гептил, н-октил, н-ноніл, н-децил, н-додецил, 2-гексил, 2-гептил, 2-октил, 2-ноніл і 2-етилгексил. Переважно, застосовується лужний метал діоктилсульфосукцинату, де октиловий фрагмент може бути лінійним або розгалуженим, де лужний метал вибирають з натрію і калію. Особливо підходящим прикладом є Aerosol® OTB (Cytac), і таке інше.

В групі поверхнево-активних речовин с.9 арилсульфо кислотою може бути наприклад, фенолсульфо кислота або нафталін сульфо кислота, яка може бути незаміщеною або заміщеною одною або більше, наприклад 1, 2, 3 або 4,  $C_1$ - $C_{20}$  алкільними групами. В переважному варіанті здійснення поверхнево-активною речовиною с.9 є солі лужних металів або лужноземельна сіль металу реакційного продукту (конденсат) нафталінсульфо кислоти і формальдегіду; переважно підходящим прикладом є Morwet® D425 (Akzo Nobel). В іншому переважному варіанті здійснення, поверхнево-активною речовиною с.9 є сіль лужного металу або сіль лужноземельного металу реакційного продукту (конденсат) фенолсульфо кислоти, формальдегіду й сечовини; особливо підходящим прикладом є Wettol® D1 (BASF SE).

Переважні графт або гребенчаті співполімери групи с.12 переважно включають, в полімеризованій формі,

(i) щонайменше, один  $C_3$ - $C_5$  моноетиленовий мономер ненасиченої карбонової кислоти, такої як акрилова кислота, метакрилова кислота або малеїнова кислота,

(ii) щонайменше один мономер, який має групу оліго- або полі- $C_2$ - $C_4$ -алкіленоксиду, зокрема, оліго- або поліетиленоксидну групу, яка прикріплена або через ефірний зв'язок або через етиленовий ненасичений подвійний зв'язок, що полімеризується, зокрема естер оліго- або полі- $C_2$ - $C_4$ -алкіленоксиду, особливо естер оліго- або поліетиленоксиду з  $C_3$ - $C_5$  моноетиленовим мономером ненасиченої карбонової кислоти, таким як акрилова кислота або метакрилова, або естер оліго- або полі- $C_2$ - $C_4$ -алкіленоксид моно- $C_1$ - $C_4$ -алкілефір, особливо естер оліго- або поліетиленоксид моно- $C_1$ - $C_4$ -алкіловий ефір з  $C_3$ - $C_5$  моноетиленовим мономером ненасиченої карбонової кислоти, таким як акрилова кислота або метакрилова,

(iii) необов'язково гідрофобні мономери, які мають розчинність у воді не більше, ніж 60 г/л при 20 °C і 1013 мбар, наприклад,  $C_1$ - $C_{10}$ -алкілестер  $C_3$ - $C_5$  моноетиленових мономерів ненасиченої карбонової кислоти, зокрема  $C_1$ - $C_{10}$ -алкілестер акрилової кислоти або метакрилової кислоти ( $C_1$ - $C_{10}$ -алкілакрилати і  $C_1$ - $C_{10}$ -алкілметакрилати), наприклад, метилакрилат, етилакрилат, н-пропілакрилат, ізопропілакрилат, н-бутилакрилат, ізобутилакрилат, трет.-бутилакрилат, метилметакрилат, етилметакрилат, н-пропілметакрилат, ізопропілметакрилат, н-бутилметакрилат, ізобутилметакрилат, трет.-бутилметакрилат, вінілароматичні мономери, такі як стирол і  $C_2$ - $C_{12}$ -моноолефіни, такі як етен, пропен, 1-бутен, ізобутен, гексен, 2-етилгексен, діізобутен (суміш димерів ізобутена), трипропен, тетрапропен, триізобутен і т.д. В переважному варіанті здійснення поверхнево-активні речовини с.12, графт або гребенчатий полімер містить або включає в полімеризованій формі метакрилову кислоту, метилметакрилат і естер поліетиленоксиду монометилового ефіру з метакриловою кислотою, такою як в співполімері, який має CAS-No. 1000934-04-1, який є комерційно доступним як Tersperse® 2500 або в співполімері, який має CAS-No. 119724-54-8, який є комерційно доступним як Atlox® 4913.

Середньомасова молекулярна маса графт або гребенчатих співполімерів групи с.12 переважно перебуває в діапазоні від 5000 до 800000 г/моль, зокрема від 7500 до 600000 г/моль, особливо від 10000 до 400000 г/моль. Графт або гребенчаті співполімери групи с.12 переважно не є зшитими.

Переважними полімерними поверхнево-активними речовинами групи с.13 є ті, які містять, в полімеризованій формі (i) щонайменше один  $C_3$ - $C_5$  моноетиленовий мономер ненасиченої карбонової кислоти, і (ii) щонайменше один гідрофобний мономер, як визначено вище. Підходящим  $C_3$ - $C_5$  моноетиленовим мономером ненасиченої карбонової кислоти і підходящими гідрофобними мономерами є ті, які згадані в групі с.12. Переважні  $C_3$ - $C_5$  моноетиленові мономери ненасиченої карбонової кислоти включають акрилову кислоту, метакрилову кислоту і малеїнову кислоту. Переважні гідрофобні мономери вибрані з вінілароматичних мономерів, таких як стиролові мономери і  $C_2$ - $C_{12}$ -моноолефінів. Переважно, полімерні поверхнево-активні речовини с.13 містять в полімеризованій формі (i) щонайменше один  $C_3$ - $C_5$  моноетиленовий мономер ненасиченої карбонової кислоти, зокрема акрилової кислоти або метакрилової кислоти, і (ii) щонайменше один гідрофобний мономер, вибраний з стиролових мономерів і  $C_2$ - $C_{12}$ -моноолефінів. Масове співвідношення кислотного мономера до гідрофобного мономера переважно знаходиться в діапазоні від 10: 1 до 1: 3; переважно від 5: 1 до 1: 2. Особливо підходящим прикладом поверхнево-активної речовини с.13 є Atlox® Metasperse 500L (Uniqema), і таке інше.

Неіоногенні поверхнево-активні речовини включають зокрема

с.14 поліетиленгліколь- $C_1$ - $C_{22}$ -алкілові ефіри, поліетиленгліколь/поліпропіленгліколь- $C_1$ - $C_{22}$ -алкілові ефіри, зокрема поліетоксилати і поліетоксилати-ко-пропоксилати лінійних або розгалужених  $C_8$ - $C_{20}$ -алканолів, більш переважно поліетоксильовані  $C_8$ - $C_{22}$ -жирні спирти і поліетоксильовані  $C_8$ - $C_{22}$ -оксоспирти, такі як поліетоксильований лауриловий спирт, поліетоксильований ізотридеканол, поліетоксильований цетиловий спирт, поліетоксильований стеариловий спирт, полі-етоксилати-ко-пропоксилати лаурилового спирту, полі-етоксилати-ко-пропоксилати цетилового спирта, полі-етоксилати-ко-пропоксилати ізотридецилового спирту, полі-етоксилати-ко-пропоксилати стеарилового спирту, і їх естери, такі як ацетати;

с.15 поліетиленгліколь арилефіри і поліетиленгліколь/поліпропіленгліколь арилефіри, зокрема поліетоксилати полі-етоксилати-ко-пропоксилати моно- або ди- $C_1$ - $C_{16}$ -алкілфенолів, такі як поліетоксилати і полі-етоксилати-ко-пропоксилати нонілфенолу, децилфенолу, ізодецилфенолу, додецилфенолу або ізотридецилфенолу, і їх естери, такі як ацетати;

с.16  $C_6$ - $C_{22}$ -алкілглікозиди і  $C_6$ - $C_{22}$ -алкілполіглікозиди;

с.17 часткові естери поліолів з  $C_6$ - $C_{22}$ -алкановими кислотами, зокрема моно- і діестери гліцерину і моно-, ди- і триестери сорбітану, такі як гліцерин моностеарат, сорбітан моноолеат, сорбітан тристеарат;

с.18 поліетоксилати  $C_6$ - $C_{22}$ -алкілглікозидів і поліетоксилати  $C_6$ - $C_{22}$ -алкілполіглікозидів;

5 с.19 поліетоксилати і полі-етоксилати-ко-пропоксилати  $C_6$ - $C_{22}$ -жирних амінів;

с.20 поліетоксилати і полі-етоксилати-ко-пропоксилати  $C_6$ - $C_{22}$ -жирних кислот і поліетоксилати і полі-етоксилати-ко-пропоксилати гідроксилів  $C_6$ - $C_{22}$ -жирних кислот;

с.21 поліетоксилати часткових естерів поліолів з  $C_6$ - $C_{22}$ -алкановими кислотами, зокрема поліетоксилати моно- і діестерів гліцерину і поліетоксилати моно-, ди- і триестери сорбітану, такі як поліетоксилати гліцерин моностеарата, поліетоксилати сорбітан моноолеата, поліетоксилати сорбітан тристеарата і поліетоксилати сорбітан тристеарата;

10 с.22 поліетоксилати рослинних олій або тваринних жирів, таких як етоксилат кукурузної олії, етоксилат касторової олії, етоксилат таллової олії.

с.23 поліетоксилати жирних амінів, жирних амідів або жирних кислот діетаноламідів.

15 с.24 поліетоксилати і полі-етоксилати-ко-пропоксилати моно-, ди- і тристирилфеноли; і їх естери, наприклад ацетати; і

с.25 не-іонні блок-співполімери, які включають щонайменше один полі(етиленоксид) фрагмент ПЕО і щонайменше один поліефірний фрагмент ПАО похідну від  $C_3$ - $C_{10}$ -алкіленоксиду і/або оксиду стиролу, зокрема поліоксиетилен-поліоксипропілен-блокспівполімери.

20 с.26 не-іонні графт співполімери, що включають поліетиленоксидний фрагмент ПЕО привитий на неіонного, гідрофільного полімерного ланцюга.

Терміни поліетиленгліколь, поліетоксилати і поліетоксильовані належать до поліефірних радикалів, похідних від етиленоксиду. Більше того, термін полі-етоксильований-ко-пропоксилат належить до радикалу поліефіру, похідного від суміші етиленоксиду і пропіленоксиду. Такі поліетоксилати мають повторювані ланки формули  $[CH_2CH_2O]$  у то час як полі-етоксилат-ко-пропоксилат має повторювані ланки формули  $[CH_2CH_2O]$  і  $[CH(CH_3)CH_2O]$ . Поверхнево-активні речовини с.14, с.15 і с.18-с.24 можуть належати до групи не полімерних поверхнево-активних речовин або до групи полімерних поверхнево-активних речовин, в залежності від кількості повторюваних ланок алкіленоксиду. В поверхнево-активних речовинах цих груп число таких повторюваних ланок буде, в загальному, знаходитися в діапазоні від 2 до 200, зокрема від 3 до 100, в особливості від 3 до 50. Поверхнево-активні речовини груп с.17 і с.18 належать до не полімерних поверхнево-активних речовин у той час як поверхнево-активні речовини групи с.25 і с.26 є звичайно полімерними поверхнево-активними речовинами.

35 Серед неіоногенних поверхнево-активних речовин такі групи с.14, с.15, с.24, с.25 і с.26 і їх суміші є переважними.

В групі поверхнево-активних речовин с.14 перевагу віддають поліетоксилатам і полі(етоксилатам-ко-пропоксилатам) лінійних  $C_8$ - $C_{22}$  алканолів. Також переважними є полі(етоксилати-ко-пропоксилати)  $C_1$ - $C_{10}$  алканолів, особливу перевагу віддають бутанолу. Серед поверхнево-активних речовин с.14 ті є переважними, які мають середню молекулярну масу  $M_N$  не більше, чим 5000 Дальтон.

В групі поверхнево-активних речовин с.15 перевагу віддають поліетоксилатам і полі(етоксилатам-ко-пропоксилатам) моно- або  $C_8$ - $C_{22}$  алканолів. Також переважними є полі(етоксилати-ко-пропоксилати)  $C_1$ - $C_{10}$  алканолів, особливу перевагу віддають бутанолу. Серед поверхнево-активних речовин с.15 ті є переважними, які мають середню молекулярну масу  $M_N$  не більше, чим 5000 Дальтон. Особливу перевагу віддають полі(етоксилатам-ко-пропоксилатам)  $C_1$ - $C_{10}$  алканолів, які мають середню молекулярну масу  $M_N$  від 500 до 5000 Дальтон. Особливо підходящі приклади включають Atlox® G 5000 (Akzo Nobel), Tergitol®XD і таке інше.

50 В поверхнево-активних речовинах групи с.24 феноксирадикал несе 1, 2 або 3 стирольні фрагменти поліетиленоксидного фрагменту ПЕО або полі(етиленоксид-со-пропіленоксид) фрагменту ПЕО/ППО. ПЕО фрагмент, як правило, містить від 5 до 50 етиленоксидних груп. Переважно поверхнево-активні речовини с.24 можуть бути представлені формулою  $(C_2H_4O)_n \cdot C_{30}H_{30}O$ , в якій n є цілим числом від 5 до 50 і  $C_{30}H_{30}O$  є три(стирил)фенольною групою. Зокрема підходящим прикладом є Soprophor® BSU (Rhodia).

55 Неіоногенні блокспівполімери поверхнево-активної речовини класу с.25 включають щонайменше один полі(етиленоксид) фрагмент ПЕО і щонайменше один гідрофобний поліефірний фрагмент ПАО, який як правило одержаний з одного або більше  $C_3$ - $C_{10}$  алкіленоксидів. ПАО фрагмент звичайно включає щонайменше 3, переважно щонайменше 5, зокрема від 10 до 100 повторюваних ланок (середнє число), який одержаний з одного або

більше  $C_3$ - $C_{10}$  алкіленоксидів, таких як пропіленоксид, 1,2-бутиленоксид, цис- або транс-2,3-бутиленоксид або ізобутиленоксид, 1,2-пентеноксид, 1,2-гексеноксид, 1,2-деценоксид і стиреноксид, серед яких  $C_3$ - $C_4$  алкіленоксиди є переважними. Переважно, ПАО фрагменти містять щонайменше 50 мас. %, і більш переважно щонайменше 80 мас. % повторюваних ланок похідних пропіленоксиду. ПЕО фрагменти як правило містять щонайменше 3, переважно щонайменше 5, і більш переважно щонайменше 10 повторюваних ланок похідних етиленоксиду (середнє значення). Масове співвідношення ПЕО фрагментів і ПАО фрагментів (ПЕО:ПАО) як правило знаходиться в межах від 1:10 до 10:1, переважно від 1:10 до 2:1, більш переважно від 2:8 до 7:3 і зокрема від 3:7 до 6:4. З цих поверхнево-активних речовин с.25 переважними є ті, які мають середню молекулярну масу  $M_N$  в інтервалі від більше, чим 1200 до 100000 Дальтон, переважно від 2000 до 60000 Дальтон, більш переважно від 2500 до 50000 Дальтон і зокрема від 3000 до 20000 Дальтон. В основному, ПЕО фрагменти і ПАО фрагменти складають щонайменше 80 мас. %, і переважно щонайменше 90 мас. %, наприклад від 90 до 99.5 мас. %, неіоногенних блокспівполімерних поверхнево-активних речовин с.25. Підходящі поверхнево-активні речовини с.25 описані наприклад в WO2006/002984, зокрема такі, які мають формули P1-P5, приведені в тому документі.

Неіоногенні блок співполімери поверхнево-активні речовини групи с.25 описані тут є комерційно доступними, наприклад, під торговими марками Pluronic<sup>®</sup>, такі як Pluronic<sup>®</sup> P 65, P84, P 103, P 105, P 123, Pluronic PE 3500, PE 4300, PE 4400, PE 6200, PE 6400, PE 6800, PE 9200, PE 9400, PE 10300, PE 10400, PE 10500 і Pluronic<sup>®</sup> L 31, L 43, L 62, L 62 LF, L 64, L 81, L 92 і L 121 (BASF SE); Pluraflo<sup>®</sup> такі як Pluraflo<sup>®</sup> L 860, L1030 і L 1060 (BASF SE); Tetronic<sup>®</sup>, такі як Tetronic<sup>®</sup> 704, 709, 1104, 1304, 702, 1102, 1302, 701, 901, 1101, 1301 (BASF SE); Agrilan<sup>®</sup> AEC 167 і Agrilan<sup>®</sup> AEC 178 (Akcros Chemicals); Antaro<sup>®</sup> B/848 (Rhodia); Berol<sup>®</sup> 370 і Berol<sup>®</sup> 374 (Akzo Nobel Surface Chemistry); Dowfax<sup>®</sup> 50 C15, 63 N10, 63 N30, 64 N40 і 81 N10 (Dow Europe); Genapol<sup>®</sup> PF (Clariant); Monolan<sup>®</sup>, такі як Monolan<sup>®</sup> PB, Monolan<sup>®</sup> PC, Monolan<sup>®</sup> PK (Akcros Chemicals); Panox<sup>®</sup> PE (Pan Asian Chemical Corporation); Symperonic<sup>®</sup>, такі як Symperonic<sup>®</sup> PE/L, Symperonic<sup>®</sup> PE/F, Symperonic<sup>®</sup> PE/P, Symperonic<sup>®</sup> PE/T (ICI Surfactants); Tergitol<sup>®</sup> XD, Tergitol<sup>®</sup> XH і Tergitol<sup>®</sup> XJ (Union Carbide); Triton<sup>®</sup> CF-32 (Union Carbide); Teric PE Series (Huntsman); і Witconol<sup>®</sup>, такі як Witconol<sup>®</sup> APEB, Witconol<sup>®</sup> NS 500 K (Akzo Nobel Surface Chemistry) і таке інше. Серед цього, блокспівполімери Pluronic<sup>®</sup> і Pluraflo<sup>®</sup> є переважними, в особливості підходящими прикладами є Pluronic<sup>®</sup> P105 і Pluraflo<sup>®</sup> 1060, і таке інше. Особливу перевагу також віддають моно- $C_1$ - $C_{10}$  алкілєфіру блокспівполімеру поліетиленоксиду-поліпропіленоксиду, який має середню молекулярну масу  $M_N$  від 1000 до 10000 Дальтон. Особливо підходящі приклади включають Atlox<sup>®</sup> G 5000 (Uniqema), Tergitol<sup>®</sup> XD і таке інше.

Переважні графт співполімери групи с.26 містять, в полімеризованій формі, (i) метилові естери або гідроксил- $C_2$ - $C_3$ -алкілові естери  $C_3$ - $C_5$  моноетиленові мономери ненасиченої карбонової кислоти, такі як метилакрилатні, метилметакрилатні, гідроксіетилакрилатні і гідроксіетилметакрилатні і (ii) поліетиленоксидні групи, які кріпляться або за допомогою естерного зв'язку або ефірного зв'язку до полімерного ланцюга. В переважном варіанті здійснення, ланцюг поверхнево-активних речовин с.26 містить, в полімеризованій формі, метилметакрилат і поліетиленові оксиди метакрилової кислоти.

В переважному варіанті здійснення дійсного винаходу, емульсія включає щонайменше одну полімерну поверхнево-активну речовину, яка має щонайменше одну поліефірну групу, зокрема неіоногенну полімерну поверхнево-активну речовину, яка має щонайменше одну поліефірну групу, зокрема щонайменше одну полі- $C_2$ - $C_4$ -алкіленефірну групу, або аніоногенну полімерну поверхнево-активну речовину, яка має щонайменше одну поліефірну групу, зокрема щонайменше одну полі- $C_2$ - $C_4$ -алкіленефірну групу або їх суміш. Переважні полімерні поверхнево-активні речовини, які мають, щонайменше, одну поліефірну групу, зокрема, щонайменше, одну полі- $C_2$ - $C_4$ -алкіленефірну групу, вибрані з полімерної поверхнево-активної речовини груп с.12, с.24 і с.25 і їх сумішей.

В переважному варіанті здійснення дійсного винаходу, емульсія включає, щонайменше, одну неіоногенну полімерну поверхнево-активну речовину, яка має щонайменше одну поліефірну групу, зокрема щонайменше одну полі- $C_2$ - $C_4$ -алкіленефірну групу, зокрема неіоногенну полімерну поверхнево-активну речовину груп с.24 або с.25.

В аналогічному переважному варіанті здійснення дійсного винаходу, емульсія включає, щонайменше, одну аніоногенну полімерну поверхнево-активну речовину, яка має поліефірні бокові ланцюги, зокрема аніоногенну полімерну поверхнево-активну речовину, яка є полімером, який має вуглецевий ланцюг, що несе карбоксилатні групи і поліефірні бокові ланцюги, в особливості аніоногенну полімерну поверхнево-активну речовину групи с.12, зокрема, графт або гребенчатий полімер, що містить або включає, в полімеризованій формі, метакрилову

кислоту, метилметакрилат і складний ефір поліетиленоксид монометилового ефіру з метакриловою кислотою, такі співполімери мають CAS-No. 1000934-04-1, які є комерційно доступними як Tersperse® 2500 (Huntsman) або співполімери, які мають CAS-No. 119724-54-8 які є комерційно доступними як Atlox® 4913 (Uniqema).

В особливо переважному варіанті здійснення дійсного винаходу, емульсія включає, щонайменше, одну неіоногенну полімерну поверхнево-активну речовину, яка має, щонайменше, одну поліефірну групу, зокрема неіоногенну полімерну поверхнево-активну речовину груп с.24 або с.25 і, щонайменше, одну додаткову поверхнево-активну речовину, вибрану з не полімерних не іоногенних поверхнево-активних речовин, аніоногенних не полімерних поверхнево-активних речовин і аніоногенних полімерних поверхнево-активних речовин. Переважно додаткова поверхнево-активна речовина вибрана з груп с.6, с.7, с.8, с.9, с.12, с.14 і с.15. У особливо переважному варіанті здійснення винаходу, емульсія містить, щонайменше, одну неіоногенну полімерну поверхнево-активну речовину, зокрема неіоногенну полімерну поверхнево-активну речовину груп с.24 або с.25 і, щонайменше, одну додаткову поверхнево-активну речовину, вибрану з аніоногенних полімерних поверхнево-активних речовин, зокрема групи с.12. В іншому особливо переважному варіанті здійснення винаходу, емульсія містить, щонайменше, одну неіоногенну полімерну поверхнево-активну речовину, зокрема неіоногенну полімерну поверхнево-активну речовину груп с.24 або с.25 і щонайменше одну додаткову поверхнево-активну речовину, вибрану з аніоногенних не полімерних поверхнево-активних речовин, зокрема групи с.6, с.7 або с.9.

Емульсія, яка забезпечена на етапі а) способу згідно з дійсним винаходом, може бути приготовлена за допомогою будь-яких звичайно застосовуваних способів для готування водних емульсій пестицидних сполук.

Переважно, емульсія забезпечена на етапі а1) при такій температурі, щоб органічна пестицидна сполука залишалася у формі розплавлених крапель, тобто у формі крапель, де пестицидна сполука присутня в розплавленому стані.

Температура, при якій органічна пестицидна сполука залишається у формі розплавлених крапель, має значення головним чином вище температури плавлення пестицидної сполуки – найнижчої температури плавлення, якщо пестицидна сполука здатна існувати як різні поліморфи, які мають різні температури плавлення – але може бути також нижче цієї температури плавлення, проте, переважно не менше, ніж 20 °C, зокрема не менше, ніж 10 °C нижче (найнижча) температури плавлення, щоб уникнути неконтрольованого затвердіння/кристалізації. Температура трохи нижче температури плавлення звичайно допускається, тому що кристалізація буде повільною під час відсутності пухирців і розплавлена пестицидна сполука може показати зниження температури плавлення при емульгуванні в присутності поверхнево-активних речовин. Переважно температура емульсії, у якій органічна пестицидна сполука залишається у формі розплавлених крапель, має значення в межах від -20 °C до +50 °C, зокрема від -10 °C до +40 °C, пов'язане з (найнижчою) температурою плавлення пестицидної сполуки. У випадку піраклостробіну температура, при якій емульговані краплі піраклостробіну залишаються в розплавленому стані, буде головним чином у межах від 45 до 90 °C, зокрема від 50 до 80 °C.

Потім, на другому етапі а2), емульсію охолоджують до температури, яка є значно нижче (найнижча) температури плавлення кристалічної форми пестицидної сполуки. Ця температура буде головним чином, щонайменше, 5 °C або щонайменше 10 °C нижче (найнижча) температури плавлення пестицидної сполуки, переважно щонайменше 15 °C нижче (найнижча) температури плавлення зокрема щонайменше 20 °C, наприклад від 10 до 60 °C, переважно від 15 до 50 °C, особливо від 20 до 40 °C нижче (найнижча) температури плавлення пестицидної сполуки. У випадку піраклостробіну емульсія є переважно охолодженою до температури в межах від 5 до 50 °C, переважно в межах від 10 до 45 °C, зокрема в межах від 15 до 40 або від 15 до 35 °C.

Переважно, емульсія пестицидної сполуки є приготовленою за допомогою емульгування розплавленої пестицидної сполуки у воді, яка може містити одну або більше поверхнево-активних речовин. Переважно, вода містить одну або більше згаданих вище поверхнево-активних речовин у згаданих вище концентраціях. Як уже згадувалося вище, температуру, при якій розплавлена пестицидна сполука є емульгованою у воді, вибирають так, що емульгована органічна пестицидна сполука залишається у формі розплавлених крапель. Таким чином, вода може бути підігріта до потрібної температури або розплав нагрівають до температури, щоб при змішуванні можна було досягти бажаної температури. Звичайно, також можливо суспендувати тверду пестицидну сполуку у воді, яка може містити, щонайменше, одну або більше

поверхнево-активних речовин і необов'язково додаткові добавки для препаратів, і нагрівання суспензії до температури вище температури плавлення зазначеної пестицидної сполуки.

Коли емульгований розплав пестициду являє собою краплі, їх як правило тонко подрібнюють для досягнення бажаного розміру крапель. Середній розмір краплі, тобто об'єм середнього діаметру крапель перебуває переважно в межах від 0.5 до 10 мкм, зокрема в межах від 1 до 5 мкм, як це визначено динамічним розсіюванням світла.

Здрібнювання краще досягається шляхом застосування зрушення під час емульгування розплаву. Підходящі обладнання для застосування зрушення включають будь-які обладнання, що підходять для мокрого здрібнювання (дивися, наприклад Н. Mollet et al "Formulation Technology" Wiley-vch 2001, pp. 136-144). Приклади включають мішалки з великими зрушувачами, такі як апарати Ultra-Turrax, і апарати для розчинення, статичні змішувачі, наприклад, системи, які мають змішувальні форсунки, кульові млини, вібруючі млини, агітаторні кульові млини, колоїдні млини, конусні млини, циркулюючі млини (агітаторні кульові млини з штифтовим методом помолу), дискові млини, кільцеві камерні млини, двухконусні млини, зубчасті диспергуючі обладнання або гомогенізатори й інші гомогенізатори. Зрушення може також застосовуватися турбулентним змішуванням, введенням рідини в інше, осциляціями й кавітацією суміші (наприклад з використанням ультразвуку). Здрібнювання проводиться при температурі, при якій органічна пестицидна сполука залишається у вигляді розплавлених крапель. Краще здрібнювання проводиться при температурі в межах від -20 °C до +50 °C, зокрема від -10 °C до +40 °C, що належить до (найнижчої) температури плавлення пестицидної сполуки. У випадку піраклостробіну здрібнювання проводиться при температурі в межах від 45 до 90 °C, зокрема від 50 до 80 °C.

До одержаної в такий спосіб водної емульсії була додана водна суспензія пестицидної сполуки. Додавання проводиться переважно при температурі щонайменше 5 °C, найчастіше щонайменше 10 °C, переважно щонайменше 15 °C, зокрема щонайменше 20 °C, нижче (найнижчої) температури плавлення пестицидної сполуки, наприклад від 10 до 60 °C, переважно від 15 до 50 °C, особливо від 20 до 40 °C нижче (найнижчої) температури плавлення пестицидної сполуки. У випадку піраклостробіну додавання переважно проводиться при температурі в межах від 5 до 50 °C, переважно в межах від 10 до 45 °C, зокрема в межах від 15 до 40 або від 15 до 35 °C.

Кількість суспензії, яку додають до водної емульсії пестицидної сполуки, є переважно обраною таким чином, що кількість органічної пестицидної сполуки, що міститься у водній суспензії, перебуває в межах від 0.01 до 0.3 масових частин, зокрема від 0.05 до 0.2 масових частин, на 1 масову частину пестицидної сполуки, що міститься у водній емульсії. Додавання краще здійснюється шляхом змішування водної емульсії з водною суспензією. Змішування буде виконуватися звичайно за допомогою підходящого змішувального обладнання. Тип змішувального обладнання має другорядне значення, тому що швидко відбувається кристалізація. Підходящі змішувальні обладнання містять у собі стандартні ємності, що містять одну або більше мішалок. Крім того, можна виконувати додавання/змішування в одному з вищезгаданих обладнань здрібнювання, які були згадані у зв'язку з емульгуванням. Це може бути сприятливим, але не обов'язковим, продовжувати здрібнювання після додавання водної суспензії до емульсії до досягнення бажаного розміру частинок. Проте, у способі дійсного винаходу, швидкість кристалізації в загальному буде дуже швидкою й, як правило, буде завершена на протязі декількох секунд або годин. Таким чином, подальше здрібнювання після додавання водної суспензії до емульсії, як правило, не потрібно.

У водній суспензії, яка додається до водної емульсії пестицидної сполуки, пестицидна сполука є присутньою в значній мірі у кристалічній формі. У переважному варіанті здійснення винаходу, пестицидна сполука, що міститься у водній емульсії являє собою піраклостробін і пестицид, що міститься у водній суспензії являє собою кристалічний поліморф піраклостробіну, зокрема кристалічну форму, яка значною мірою, тобто щонайменше 90 мас. %, в перерахунку на кількості піраклостробіну, присутнього в суспензії, модифікації IV, як описано вище або в WO 2006/136357.

Концентрація органічної пестицидної сполуки у водній суспензії, яка додана до емульсії, в загальному становить від 1 до 60 мас. %, зокрема від 5 до 50 мас. %, особливо від 10 до 40 мас. %.

Було встановлено, що сприятливо, коли об'єм середньої величини частинок кристалічного пестицидної сполуки, що присутня у водній суспензії, яку додають до емульсії на етапі b), тобто об'єм середнього діаметру частинок кристалічної пестицидної сполуки у водній суспензії, яка додається до емульсії становить від 0.2 до 10 мкм, зокрема від 0.5 до 8 мкм і особливо від 1 до 5 мкм.

Водна суспензія, яка додається до водної емульсії пестицидної сполуки, може містити одну або більше поверхнево-активних речовин і може додатково містити додаткові добавки для препаратів. Поверхнево-активні речовини, які втримуються у водній суспензії, можуть бути однаковими з або відрізнятися від поверхнево-активних речовин, що втримуються у водній емульсії. Переважно, поверхнево-активні речовини, які втримуються в суспензіях є однаковими з тими, які втримуються в емульсії. Переважні поверхнево-активні речовини й комбінації тих поверхнево-активних речовин, які згадані як переважні поверхнево-активні речовини і комбінації поверхнево-активних речовин у зв'язку з водними емульсіями. Концентрація поверхнево-активної речовини у водній суспензії в загальному перебуває в межах від 0.1 до 20 мас. %, переважно від 0.5 до 15 мас. % і зокрема від 1 до 10 мас. %, в перерахунку на загальну масу водної суспензії. Як правило, масове співвідношення пестициду до поверхнево-активної речовини знаходиться в межах від 2:1 до 50:1, і зокрема від 3:1 до 20:1.

Кристалічна пестицидна сполука, що міститься у водній суспензії, яку додають до водної емульсії пестицидної сполуки, є звичайно тою ж самою, що й пестицидна сполука, що міститься у водній емульсії. Проте, водна суспензія може додатково містити одну або більше додаткових пестицидних сполук. Ці додаткові пестицидні сполуки можуть бути розчинними у воді або обмежено розчинними у воді, як описано нижче. Переважно, кристалічна пестицидна сполука, що міститься в суспензії, яка є такою ж як пестицидна сполука, що міститься в емульсії, перебуває в кількості, щонайменше, 20 мас. %, зокрема щонайменше 40 мас. %, загальної кількості пестицидної сполуки, що міститься в суспензії.

У переважному варіанті здійснення винаходу пестицидною сполукою, що втримуються у водній емульсії, є піраклостробін і пестицидом, що втримуються у водній суспензії, який додають до емульсії є кристалічним поліморфом піраклостробіну, зокрема кристалічна форма, яка значною мірою, тобто, щонайменше, 90 мас. %, в перерахунку на кількості піраклостробіну, присутнього в суспензії, є модифікацією IV як описано вище або в WO 2006/136357.

Водна суспензія, яка додається до водної емульсії пестицидної сполуки може бути приготовлена стандартними процедурами для одержання водних суспензій органічних пестицидних сполук. Загалом, водна суспензія буде приготовлена шляхом суспендування твердої пестицидної сполуки, яка в основному є кристалічною, у воді, яка може містити одну або більше поверхнево-активних речовин для стабілізації частинок пестицидної сполуки, яке іде за здрібнюванням суспендованої пестицидної сполуки до досягнення бажаного розміру частинок. Здрібнювання може здійснюватися аналогічно із процедурою, описаною для здрібнювання крапель емульсії.

Особливо корисно в способі згідно із дійсним винаходом, що окреме готування водної суспензії, яка буде додана у водну емульсію, потрібно тільки в початковій стадії способу. Після того, як водна суспензія була додана у водну емульсію пестицидної сполуки, водна суспензія пестицидної сполуки є сформованою, у якій частинки пестицидної сполуки є значною мірою кристалічними. Розмір частинок пестицидної сполуки буде мати значення головним чином у межах, наведених для водної емульсії. Таким чином, одержана в такий спосіб суспензія (або її порція) може бути використана як суспензія, яка буде додана у водну емульсію при подальшому запуску способу винаходу. Таким чином, можливим є виконання способу дійсного винаходу як простого періодичного технологічного способу, але також і як напівбезперервного способу або простого безперервного способу за допомогою узяття порції водної суспензії, утвореної при додаванні водної суспензії у водну емульсію й переробки цієї порції на етапі b) заявленого способу. Ця порція буде становити головним чином від 0.01 до 0.3 масових частин, зокрема від 0.05 до 0.2 масових частин, на 1 масову частину водної суспензії сформованої на етапі b). Таким чином, спосіб дійсного винаходу майже повністю дозволяє уникнути трудомісткого готування й обробки твердого кристалічного матеріалу пестицидної сполуки.

Як зазначено вище, на етапі b) способу дійсного винаходу проводиться водна суспензія пестицидної сполуки, у якій частинки пестицидної сполуки є значною мірою кристалічними. Розмір частинок пестицидної сполуки, тобто значення середнього діаметру частинок кристалічного пестицидної сполуки, має значення головним чином у межах від 0.5 до 10 мкм, зокрема в межах від 0.8 до 8 мкм і особливо в межах від 1 до 5 мкм, які визначені за допомогою динамічного розсіювання світла.

Концентрація органічної пестицидної сполуки у водній суспензії, яка додана на етапі b) становить головним чином від 1 до 60 мас. %, зокрема від 5 до 50 мас. %, особливо від 10 до 40 мас. %, в перерахунку на загальну масу водної суспензії.

Водна суспензія, одержана на етапі b) буде головним чином містити одну або більше поверхнево-активних речовин, які втримуються у водній емульсії й у водній суспензії пестицидної сполуки, яка буде додана у водну емульсію. В основному, водні суспензії, одержані

на етапі b) способу містять щонайменше одну поверхнево-активну речовину в кількості від 0.1 до 20 мас. %, переважно від 0.5 до 15 мас. % і зокрема від 1 до 10 мас. %, в перерахунку на загальну масу суспензії. Як правило, масове співвідношення пестициду до поверхнево-активної речовини має значення в межах від 2:1 до 50:1, і зокрема від 3:1 до 20:1. Було встановлено, що

5 для стабільності одержаної суспензії буде вигідно, коли поверхнево-активна речовина(речовини) вибрана з тих поверхнево-активних речовин і комбінацій поверхнево-активних речовин, які були згадані як переважні або зокрема переважні поверхнево-активні речовини у комбінації з поверхнево-активними речовинами, які втримуються у водній емульсії пестицидної сполуки.

10 Як зазначено вище, водна суспензія, яка одержана на етапі b) способу згідно із дійсним винаходом може бути використана в такому вигляді як концентрат водної суспензії складу пестицидної сполуки. Водна суспензія, яка одержана на етапі b) способу згідно із дійсним винаходом може, проте, також бути використана у вигляді основи для готування стабільного складу, зокрема концентрату водної суспензії, який містить зазначену органічну пестицидну

15 сполуку, необов'язково разом з однією або більше додаткових добавок для препаратів й/або з однією або більше додатковими органічними або неорганічними пестицидними сполуками.

Термін "концентрат водної суспензії", який використовується тут, включає будь-який пестицидний склад, у якому пестицидна сполука присутня у формі частинок, які є суспендованими у водній фазі. Водною фазою може бути вода або суміш води, що містить до

20 20 об. %, в перерахунку на загальний об'єм водної фази, що змішується з водою розчинника, наприклад антифризний агент як описано тут. Водна фаза може також містити, розчинені в ній, одну або більше поверхнево-активних речовин і/або один або більше розчинених розчинних у воді пестицидних сполук, які не визначають кількість водної фази. Зокрема, термін "концентрат водної суспензії", який використовується тут, включає концентрати водної суспензії для

25 застосування в промислових умовах, які також називаються SC препарати, також як і концентрат водної суспензії складів для обробки насіння, які також іменуються як FS препарати.

Одна або більше додаткових добавок для препаратів можуть бути просто додані у водну суспензію, одержану на етапі b), переважно з використанням змішувального обладнання, такого як струшувач або статичний змішувач із метою одержання однорідного розподілу добавки для

30 препаратів в кінцевому складі. Добавка для препарату може бути додана як така або у формі водної суспензії або розчину.

У більшості випадків будь-яка звичайна добавка для препаратів може бути додана. Звичайні добавки для препаратів можуть залежати відомим способом від активного інгредієнта й включати, наприклад, антифризні агенти, агенти, що модифікують в'язкість (загущувачі агенти

35 або агенти модифікації реології), противовспінюючі агенти (також іменовані антивспінювачі або піноподавляючі добавки), бактерицидні речовини, забарвлюючі добавки, такі як барвники або пігменти й в'язкі речовини. Такі добавки можуть бути введені в концентрат водної суспензії або перед, або після проведення етапу b) способу одержання, описаного тут. Переважно, більшість або всі ці добавки є доданими після виконання етапу b) способу одержання, описаного тут.

40 Кількість добавок, відмінних від антифризних агентів, як правило, не буде перевищувати 10 мас. %, зокрема 5 мас. % загальної маси композиції.

Підходящі антифризні агенти включають моно- і поліолі, зокрема C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканоли й багатоатомні C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> спирти. Приклади C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> алканолів включають, наприклад, метанол, етанол, н-пропанол і ізопропанол. Приклади багатоатомних C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> спиртів включають етиленгліколь, 1,2-

45 пропандіол, 1,3-пропандіол, гліцерин і 1,4-бутандіол. Переважні антифризні агенти вибрані із групи багатоатомних C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> спиртів і більш переважно з етиленгліколю й 1,3-пропандіолу. Концентрація антифризних агентів у кінцевих суспензійних концентратах буде головним чином становити не вище 20 мас. %, в перерахунку на загальну масу кінцевого суспензійного концентрату, і має значення переважно в межах від 0.1 до 20 мас. %, зокрема від 0.5 до 10

50 мас. % і особливо від 1 до 5 мас. %, в перерахунку на загальну масу кінцевого суспензійного концентрату.

Підходящі загущувачі агенти являють собою сполуки, які впливають на властивості потоку суспензійного концентрату й можуть сприяти в стабілізації суспензійного концентрату проти спікання. Можна згадати в цьому зв'язку, наприклад, промислові агенти, що згущають, засновані

55 на полісахаридах, таких як метилцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза, гідроксипропілцелюлоза (марки Klucel<sup>®</sup>), Ксантанова Смола (комерційно доступна, наприклад, у вигляді марок Kelzan<sup>®</sup> від Kelco або марок Rhodopol<sup>®</sup> від Rhodia), синтетичні полімери, такі як полімери акрилової кислоти (марки Carbopol<sup>®</sup>), полівініловий спирт (наприклад, Mowiol<sup>®</sup> і марки Rova<sup>®</sup> від Kuraray) або полівінілові піролідони, кремнієва кислота або філо силікати, такі як монтмориллоніти, аттапульгіти й бентоніти, які можуть бути гідрофобізовані, (комерційно доступні як марки



Attaclay® і марки Attaflow® від BASF SE; або як марки Veegum® і марки Van Gel® від R.T. Vanderbilt). Ксантанова Смола й філосилікати, і особливо їх суміші є переважними загущуючими агентами. Концентрація загущуючих агентів, у кінцевих суспензійних концентратах не буде головним чином перевищувати 2 мас. %, в перерахунку на загальну масу кінцевого суспензійного концентрату, і має значення переважно в межах від 0.01 до 2 мас. %, зокрема від 0.02 до 1.5 мас. % і особливо від 0.1 до 1 мас. %, в перерахунку на загальну масу кінцевого суспензійного концентрату.

Противовспінуючі агенти можуть бути додані до суспензійних концентратів. Приклади підходящих противовспінуючих агентів включають, наприклад, силіконові емульсії (такі як, наприклад, сорту Drewplus® Silikon® SRE, Wacker або Rhodorsil® від Rhodia), спирти з довгими ланцюгами, жирні кислоти, органофторні сполуки і їх суміші.

Бактерициди можуть бути додані для стабілізації суспензійних концентратів проти нападу мікроорганізмів. Підходящими бактерицидними речовинами є, наприклад, засновані на ізотіазолонах, таких як сполуки, що продаються під торгівельними марками Mergal® K10, марки Proxel® від Avesia (або Arch) або марки Acticide® такі як Acticide® MBS або Acticide® RS від Thor Chemie і марки Kathon® такі як Kathon® MK від Rohm & Haas.

Композиції винаходу можуть не обов'язково також містити забарвлюючі речовини, такі як пігменти або барвники, зокрема, якщо композиція призначена для цілей обробки насіння. Підходящі пігменти або барвники для складів для обробки насіння являють собою пігмент синій 15:4, пігмент синій 15:3, пігмент синій 15:2, пігмент синій 15:1, пігмент синій 80, пігмент жовтий 1, пігмент жовтий 13, пігмент червоний 112, пігмент червоний 48:2, пігмент червоний 48:1, пігмент червоний 57:1, пігмент червоний 53:1, пігмент жовтогарячий 43, пігмент жовтогарячий 34, пігмент жовтогарячий 5, пігмент зелений 36, пігмент зелений 7, пігмент білий 6, пігмент коричневий 25, основний фіолетовий 10, основний фіолетовий 49, кислотний червоний 51, кислотний червоний 52, кислотний червоний 14, кислотний синій 9, кислотний жовтий 23, основний червоний 10, основний червоний 108.

У добавок, водні суспензії одержані за допомогою способу згідно з винаходом можуть бути утворені із традиційними в'язкими речовинами, наприклад, водні полімерні дисперсії, розчинні у воді смоли, наприклад розчинні у воді алкідні смоли, або воски, зокрема, якщо композиція є призначеною для цілей обробки насіння.

Крім того, водні суспензії, одержані за допомогою способу згідно з винаходом можуть бути утворені з додатковими пестицидними сполуками. Природа додаткової пестицидної сполуки буде природно залежати від пестицидної сполуки, що міститься у водній суспензії, одержаної на етапі b). Подібним чином, концентрація додаткової пестицидної сполуки й масове співвідношення першої пестицидної сполуки, яка втримується у водній суспензії, одержаної на етапі b) і додаткової пестицидної сполуки будуть залежати відомим образом від типу першої й другої пестицидної сполуки.

Пестицидною сполукою може бути будь-яка органічна або неорганічна пестицидна сполука, яка є підходящою як спів-пестицид для пестицидної сполуки, яка міститься у водній суспензії, одержаній на етапі b). Додаткова пестицидна сполука може бути розчинною у воді або може мати обмежену розчинність у воді, як це визначено в дійсному документі, останнє є переважним.

Додаткова пестицидна сполука може бути додана у вигляді твердого матеріалу, наприклад, у вигляді порошку. У цьому випадку, одержана суміш буде головним чином зазнавати додаткового етапу здрібнювання одержаної в такий спосіб суміші. Здрібнювання переважно досягається за допомогою застосування сили зрушення до суміші водної суспензії й додаткової пестицидної сполуки. Підходяще обладнання для застосування сили зрушення включає будь-які обладнання з високим зусиллям зрушення згадані вище, наприклад, змішувачі з високим зусиллям зрушення, такі як апарат Ultra-Turrax, і апарати для розчинення, статичні змішувачі, наприклад, системи, які мають змішувальні форсунки, кульові млини, вібруючі млини, агітаторні кульові млини, колоїдні млини, конусні млини, циркулюючі млини (агітаторні кульові млини з штифтовим ріп методом помолу), дискові млини, кільцеві камерні млини, двухконусні млини, зубчасті диспергуючі обладнання або гомогенізатори й інші гомогенізатори. Здрібнювання проводиться при температурі, при якій перша й будь-яка додаткова органічна пестицидна сполука залишається у вигляді твердих частинок. Переважно здрібнювання проводиться при температурі, щонайменше, 10 °C нижче (найнижчої) температури плавлення будь-якої присутньої пестицидної сполуки.

Додаткова пестицидна сполука може також бути додана у вигляді рідини, наприклад, у вигляді водного розчину або суспензії. У цьому випадку, у цьому не буде необхідності, але є можливим піддати одержану суміш додатковому етапу здрібнювання. Головним чином,

додавання рідини, яка містить, щонайменше, одну додаткову пестицидну сполуку проводиться за допомогою використання, змішуючого обладнання, такого як мішалка або статичний змішувач із метою одержання однорідного розподілу рідини в композиції, що містить щонайменше одну додаткову пестицидну сполуку в кінцевому складі. Рідина, що містить

5 додаткову пестицидну сполуку може містити одну або більше поверхнево-активних речовин і/або добавок для препаратів.

Додаткові добавки для препаратів можуть бути додані протягом або після додавання додаткової пестицидної сполуки.

Загальна концентрація будь-якої органічної пестицидної сполуки в складі концентрату водної суспензії має значення головним чином від 1 до 60 мас. %, зокрема від 5 до 55 мас. %, особливо від 10 до 50 мас. %, в перерахунку на загальну масу водної суспензії. Відносна кількість першої (кристалічної) пестицидної сполуки й, щонайменше, одної додаткової пестицидної сполуки становить головним чином від 20:1 до 1:20 і зокрема від 10:1 до 1:10 (масове співвідношення).

Одержаний у такий спосіб склад має форму водної суспензії (тобто у формі концентрату водної суспензії), яка містить першу пестицидну сполуку у формі суспендованих частинок, які є значною мірою кристалічними й, щонайменше, одну додаткову пестицидну сполуку, яка може бути присутньою у формі твердих частинок або в розчиненій формі, в залежності від розчинності, щонайменше, одної додаткової пестицидної сполуки у воді. Розмір частинок пестицидної сполуки, тобто значення середнього діаметру будь-якої частинки твердої сполуки, має значення головним чином у межах від 0.5 до 10 мкм, зокрема в межах від 0.8 до 8 мкм і, особливо, у межах від 1 до 5 мкм, які визначені за допомогою динамічного розсіювання світла.

Як уже згадувалося вище, додаткова пестицидна сполука може бути вибрана з будь-якої пестицидної сполуки, яка, як відомо, є підходящою для спів-сполуки з першою пестицидною сполукою. Додаткова пестицидна сполука буде головним чином вибрана з органічних пестицидних сполук, зокрема із групи органічних фунгіцидних сполук, органічних інсектицидних сполук і органічних гербіцидних сполук.

Підходящі додаткові пестициди для цілей винаходу включають, але не обмежуються:

органічні фунгіциди, зокрема

азольні фунгіциди, такі як метконазол, епоксиконазол, тритиконазол, флуквіконазол, протіоконазол, дифеноконазол або ципроконазол;

амідні фунгіциди, такі як карбоксин, оксикарбоксин, циазофамід, боскалід, ізопіразам, біксафен, пенфлюфен, пентіопірад, седаксан, ізотіаніл, N-(3',4',5'-трифторобіфеніл-2-іл)-1-метил-3-дифторометил-1H-піразол-4-карбоксамід (звичайна назва: флуксапіроксад), N-(4'-трифторометилтіобіфеніл-2-іл)-1-метил-3-дифторометил-1H-піразол-4-карбоксамід або інші фунгіциди, такі як дитіанон, піриметаніл, метирам, манкозеб, каптан, фолпет, хлороталоніл або тіофанат-метил,

інсектициди, зокрема фенілпіразольні інсектициди, такі як фіпроніл або хлорантраніліпрол, піретроїдні інсектициди, такі як  $\alpha$ -циперметрин, неонікотиніоїди, такі як клотіанідин, тіаметоксам або імідаклоприд, додаткові інсектициди такі як абамектин, тефлюбензурон або метафлюмізон, гербіциди, такі як гліфосат, глюфосинат, імазомокс, імазапір, імазапик, імазетапір або дікамба, і

інгібітори росту або сповільнювачі росту, такі як мепікват або хлормекват;

і, де це можливо, солі згаданих вище сполук.

Якщо піраклостробін являє собою першу пестицидну сполуку, пестицидні сполуки, що підходять, які можуть бути спів-складовими з піраклостробіном включають, наприклад

органічні фунгіциди, зокрема

азольні фунгіциди, такі як метконазол, епоксиконазол, тритиконазол, флуквіконазол, протіоконазол, дифеноконазол або ципроконазол;

амідні фунгіциди, такі як карбоксин, оксикарбоксин, циазофамід, боскалід, ізопіразам, біксафен, пенфлюфен, пентіопірад, седаксан, ізотіаніл, N-(3',4',5'-трифторобіфеніл-2-іл)-1-метил-3-дифторометил-1H-піразол-4-карбоксамід, N-(4'-трифторометилтіобіфеніл-2-іл)-1-метил-3-дифторометил-1H-піразол-4-карбоксамід або інші фунгіциди такі як дитіанон, піриметаніл, метирам, манкозеб, каптан, фолпет, хлороталоніл або тіофанат-метил,

інсектициди зокрема фенілпіразольні інсектициди, такі як фіпроніл або хлорантраніліпрол, піретроїдні інсектициди такі як  $\alpha$ -циперметрин, неонікотиніоїди такі як клотіанідин, тіаметоксам або імідаклоприд, додаткові інсектициди такі як абамектин, тефлюбензурон або метафлюмізон, гербіциди, такі як гліфосат, глюфосинат, імазомокс, імазапір, імазапик, імазетапір або дікамба, і

інгібітори росту або сповільнювачі росту, такі як мепікват або хлормекват;

і, де це можливо, солі згаданих вище сполук.

В переважних варіантах здійснення винаходу, перша пестицидна сполука являє собою піраклостробін і додаткова пестицидна сполука вибрана з групи амідних фунгіцидів, я вже зазначалось вище, зокрема з групи, яка складається з пенфлюфену, седаксену, пентіопіраду, флюксапіроксаду і N-(4'-трифторометилтіобіфеніл-2-іл)-1-метил-3-дифторометил-1Н-піразол-4-карбоксаміду.

В інших переважних варіантах здійснення винаходу, перша пестицидна сполука являє собою піраклостробін і додаткова пестицидна сполука вибрана з групи коназольних фунгіцидів, як уже згадувалось вище, зокрема із групи, яка складається з метконазола, епоксиконазола й сумішей епоксиконазола з фіпронілом.

В особливому варіанті здійснення винаходу, перша пестицидна сполука являє собою піраклостробін і додаткова пестицидна сполука являє собою метконазол. В іншому особливому варіанті здійснення винаходу, перша пестицидна сполука являє собою піраклостробін і додаткова пестицидна сполука являє собою епоксиконазол. У ще іншому особливому варіанті здійснення винаходу, перша пестицидна сполука являє собою піраклостробін і додаткова пестицидна сполука являє собою боскалід. У ще іншому додатковому особливому варіанті здійснення винаходу, перша пестицидна сполука являє собою піраклостробін і додаткова пестицидна сполука являє собою флюксапіроксад. У ще додатковому особливому варіанті здійснення винаходу, перша пестицидна сполука являє собою піраклостробін і додаткова пестицидна сполука являє собою суміш фіпронілу й епоксиконазолу. У ще додатковому особливому варіанті здійснення винаходу, перша пестицидна сполука являє собою піраклостробін і додаткова пестицидна сполука являє собою дитіанон. У ще додатковому особливому варіанті здійснення винаходу, перша пестицидна сполука являє собою піраклостробін і додаткова пестицидна сполука являє собою хлороталоніл.

Концентрати водних суспензій, одержані за допомогою способу згідно з винаходом являють собою фізично й хімічно стабільні склади, які можуть зберігатися протягом тижнів або місяців або навіть років при кімнатній або зниженій температурах або змінних температурах без утворення помітної кількості грубого матеріалу або спікання. Суспензійні концентрати є стабільними для розведення, навіть після тривалого зберігання, тобто при розведенні водою вони не показують помітного поділу активного інгредієнта або утворення відстою або піни. Без прив'язки до теорії вважається, що стабільність концентратів водних суспензій, одержуваних за допомогою способу згідно з винаходом, можуть бути віднесені до більш регулярної форми частинок кристалічної пестицидної сполуки в порівнянні із частками пестицидної сполуки в концентратах водних суспензій, одержуваних за допомогою стандартних процедур, що включають здрібнювання кристалічного матеріалу.

Концентрати водних суспензій, одержувані за допомогою способу згідно з винаходом, можуть бути одержані в будь-якій галузі, у якій використовуються інші склади відповідних пестицидних сполук. Наприклад, якщо пестицидна сполука, що міститься в концентраті водної суспензії, являє собою піраклостробін, суспензійний концентрат може бути використаний для боротьби з безліччю шкідливих грибків на різних культурних рослинах, таких як пшениця, жито, ячмінь, тритикале, овес, рис, горох, газонна трава, банани, бавовна, соя, кава, цукровий очерет, виноградна лоза, фрукти й декоративні рослини, і овочі, такі як огірок, боби, томати, картопля й гарбузи, і на насінні цих рослин. Само собою зрозуміло, що концентрати водних суспензій, одержуваних за допомогою способу згідно з винаходом можна використовувати, як спільну речовину в змішувальному резервуарі з іншими сполуками. Наприклад, якщо пестицидна сполука, що міститься в концентраті водної суспензії являє собою піраклостробін, суспензійний концентрат може бути застосований з великою кількістю різних складів пестицидних сполук наведених в WO 2006/136357 або з одним або більше додатковими пестицидами згаданими вище.

Наступні приклади додатково ілюструють дійсний винахід.

Матеріали

Поверхнево-активна речовина 1: полі(етиленгліколь блок пропіленгліколь) бутилефір, який має значення HLB 17 (Atlox® G5000 від Uniqema).

Поверхнево-активна речовина 2: натрієва сіль нафталін формальдегідного конденсату (Morwet® D425, Akzo Nobel)

Поверхнево-активна речовина 3: гребенчатий полімер метилметакрилату, метакрилова кислота й (метоксиполіетиленгліколь)метакрилат, 33 % розчин в 1:1 суміші пропіленгліколь/вода (комерційно доступний, наприклад як Atlox® 4913 від Uniqema).

Поверхнево-активна речовина 4: полі(етиленгліколь блок пропіленгліколь блок поліетиленгліколь) (Pluronic PE 10500)

Поверхнево-активна речовина 5: натрієва сіль фенолсульфонової сечовини формальдегідного конденсату (Wettol D1, BASF SE)

Поверхнево-активна речовина 6: сіль амонію напівсульфату етоксильованого тристирилфенолу (Soprophor 4D384)

5 Загущуюча добавка 1: Ксантанова смола, Kelzan® S (Kelco).

Загущуюча добавка 2: суспензія рідкого аттапульгіту (21 % b.w.: Attaflow® FL від BASF SE).

Загущуюча добавка 3: 1 мас. % водного розчину ксантанової смоли (Rhodopol® 23) у воді, що містить 2 мас. % пропіленгліколю й 0.5 мас. % бактерицидної речовини

Противовспінюючий агент: Drewplus® L768 (Ashland)

10

Аналітика:

Розмір частинок водних емульсій і суспензій був визначений при відповідних розведеннях за допомогою лазерного розсіювання світла з використанням Malvern Mastersizer 2000. Розподіл розмірів частинок розраховується за допомогою інтерпретації діаграми розсіювання зразків з використанням моделі Фраунгофера.

15

Рентгенівські порошкові дифрактограми були взяті після деформіювання активного інгредієнту із суспензії з використанням D-5000 дифрактометра від Siemens у геометрії відбиття в межах від  $2\theta = 4^\circ - 35^\circ$  із кроками  $0.02^\circ$  з використанням Cu-K $\alpha$  випромінювання при  $25^\circ\text{C}$ . Знайдені  $2\theta$  значення були використані для розрахунку зазначеної міжплощинної відстані d.

20

Температури плавлення й теплота плавлення були визначені за допомогою ДСК з використанням Simultaneous Thermal Analyzer STA 449 C Jupiter від NETZSCH зі швидкістю нагрівання  $5^\circ\text{C}/\text{хв}$  у межах від  $-5^\circ$  до  $+80^\circ\text{C}$ . Значення зразка було від 5 до 10 мг. Інтеграція піка плавлення забезпечує й теплоту плавлення зразка (джоуль/грам), і крапку переходу, у якій зразок починає плавиться, названу початок плавлення.

25

Звичайний поляризаційний мікроскоп, обладнаний нагрівальним столиком був використаний для спостереження кристалічності матеріалу пестицидної сполуки.

Активні інгредієнти визначаються за допомогою оборотно-фазової ВЕРХ із використанням L-Column ODS® стовпчика ( $150 \times 4.6$  мм,  $df=5$  мікрон) із внутрішнім стандартом калібрування й відношенням площі піка. Інжекційний об'єм близько 2 мкл відокремлюють із використанням довжини хвилі близько 280 нм при температурі стовпчика  $55^\circ\text{C}$ . Рухлива фаза являє собою градієнт, що складається з ацетонітрилу, метил-трет-бутилового ефіру, води, ізопропілового спирту, метанолу, і фосфорної кислоти.

30

Синерезис:

При старінні, суспензійний концентрат може поетапно здійснювати окреме створення прозорого шару безперервної фази зверху, за підтримки за допомогою молочного шару дисперсійної фази. Цей спосіб називається синерезис: витиснення рідкої безперервної фази в суспензійний концентрат при зберіганні. Відокремлюваний матеріал (%) являє собою ступінь синерезису (%). Це об'єм синерезисної рідини (прозора рідина зверху) пілений на загальний об'єм зразка, виражений у відсотках. Зразки зі значеннями синерезис: Уточнена сторінка 40 вважаються прийнятними. Зразки зі значенням синерезису менше, ніж 10 % показують мінімальне відділення, і вважаються відмінними.

40

Попереднє випробування для кристалізації-інгібування суміші активного інгредієнту

Звичайний суспензійний концентрат піраклостробіну (дивитися, наприклад, довідковий приклад 1 описаний нижче) був розплавлений на предметному склі мікроскопа при температурі  $70^\circ\text{C}$ , і потім охолоджений самовільно до  $25^\circ\text{C}$ . Це створило плівку твердого аморфного піраклостробіну. Затравочні кристали модифікації I і модифікації IV були розбризкані на аморфний шар і кристали спостерігали в 15 хвилинних інтервалах. Було видно, що кристали росли протягом періоду більш ніж 4 год. вирощування кристалів, що мають форму початкових затравочних кристалів. Це показує, що кінцева структура кристала (для піраклостробіну) 50 установлюється за допомогою типу кристала.

50

Порядок готування:

Одержання суспензійних концентратів згідно стандартного способу мокрого здрібнювання (Довідкові приклади)

Довідковий приклад 1

55

В 55 грамах води, було розчинено 3 грама поверхнево-активної речовини 2 і 2 грама поверхнево-активної речовини 1 і потім перемішані до одержання однорідного стану. Потім 40 грам кристалічного піраклостробіну були додані й дисперговані з використанням мішалки з великими зсувними зусиллями. 40 % суспензії було пропущено через Eiger Mini 50 кульовий млин з використанням 0.8 мм кульок з 90 % завантаженням кульок доти, поки не був досягнутий 60 розмір частинки близько 2.0 мкм.

60

## Довідковий приклад 2

В 40 кг води, було розчинено 10 кг пропіленгліколю, і 5 кг поверхнево-активної речовини 2 і потім перемішані до одержання однорідного стану. Потім 45 кг кристалічного піраклостробіну були додані й дисперговані з використанням мішалки з великими зсувними зусиллями. 45 % суспензії було пропущено через Drais 5 літровий кульовий млин з використанням 1.0 мм кульок з 70 % завантаженням кульок доти, поки не був досягнутий розмір частинки 2.0 мкм.

## Довідковий приклад 3

В 55 грамах води, було розчинено 7 грам етиленгліколю, 5 грам поверхнево-активної речовини 2 і 3 грама поверхнево-активної речовини 4 і потім перемішані до одержання однорідного стану. Потім 30 грам кристалічного піраклостробіну були додані й дисперговані з використанням мішалки з великими зсувними зусиллями. 30 % суспензії було пропущено через Dупomill кульовий млин з використанням 0.8 мм кульок з 80 % завантаженням кульок доти, поки не був досягнутий розмір частинки 2.0 мкм.

## Довідковий приклад 4

В 16.4 грамах води, було розчинено 1.1 грам поверхнево-активної речовини 3 і 1.1 грам поверхнево-активної речовини 1 і потім перемішані до одержання однорідного стану. Потім 10.0 грам кристалічного піраклостробіну модифікації IV були додані й суспензія була здрібнена в Eiger млину з використанням середовища з використанням 80 % завантаження 1 мм скляних кульок доти, поки не був досягнутий кінцевий розмір частинки 1 мкм. Це робить водну суспензію, у якій піраклостробін присутній у вигляді його кристалічної модифікації IV.

Спосіб був повторений у більшому масштабі й одержана в такий спосіб суспензія була розведена до концентрації активного інгредієнта 21-25 мас. % з додаванням додаткових добавок для препаратів до одержання кінцевого суспензійного концентрату, показаного в таблиці 2.

## Довідковий приклад 5

В 16.4 грамах води, було розчинено 1.1 грам поверхнево-активної речовини 2 і 1.1 грам поверхнево-активної речовини 1 і потім перемішані до одержання однорідного стану. Потім 10.0 грам кристалічного піраклостробіну модифікації IV були додані й суспензія була здрібнена в Eiger млину з використанням середовища з використанням 80 % завантаження 1 мм скляних кульок доти, поки не був досягнутий кінцевий розмір частинки 1 мкм. Це робить водну суспензію, у якій піраклостробін присутній у вигляді його кристалічної модифікації IV.

Спосіб був повторений у більшому масштабі й одержана в такий спосіб суспензія була розведена до концентрації активного інгредієнта 21-25 мас. % з додаванням додаткових добавок для препаратів до одержання кінцевого суспензійного концентрату, показаного в таблиці 2.

Готування суспензійних концентратів згідно із способами винаходу

## Приклад 1:

В 97.9 грамах води, було розчинено 6.3 грам поверхнево-активної речовини 1 і 6.3 грам поверхнево-активної речовини 3 і потім перемішані до одержання однорідного стану. Потім 60.6 грам розплавленого піраклостробіну було додано й суміш була прокачана через колоїдний млин, доти, поки не була створена емульсія піраклостробіну близько 3 мкм. Мікроскопія емульсії безпосередньо після утворення й після 24 год. прояснила, що піраклостробін, що міститься в емульсії був повністю аморфним і залишався аморфним на протязі щонайменше 24 год.

До цієї емульсії було додано 28.6 грам водної суспензії довідкового прикладу 4 і перемішані в скляному контейнері. Після 15 секунд, мікроскопічні зразки показали повну кристалізацію. Визначення теплоти плавлення за допомогою ДСК вимірів показує, що кристалічний матеріал був модифікацією IV піраклостробіну. Порошкова рентгенівська дифрактограма утвореного піраклостробіну підтвердила, що кристалічний матеріал був значною мірою модифікацією IV піраклостробіну.

## Приклад 2:

В 97.9 грамах води було розчинено 6.3 грам поверхнево-активної речовини 1 і 6.3 грам поверхнево-активної речовини 3 і потім перемішані до одержання однорідного стану. Потім 60.6 грам розплавленого піраклостробіну було додано й суміш була прокачана через колоїдний млин, доти, поки не була утворена емульсія піраклостробіну близько 3 мікронів. Мікроскопія емульсії безпосередньо після утворення й після 24 год. прояснила, що піраклостробін, що міститься в емульсії був повністю аморфним і залишався аморфним протягом щонайменше 24 год.

До цієї емульсії було додано 28.6 грам водної суспензії довідкового прикладу 4 і суміш була надана для продовження пропущення через колоїдний млин. Після 15 секунд, мікроскопічні зразки показали повну кристалізацію. Визначення теплоти плавлення за допомогою ДСК вимірів

показує, що кристалічний матеріал був модифікацією IV піраклостробіну. Порошкова рентгенівська дифрактограма утвореного піраклостробіну підтвердила, що кристалічний матеріал був значною мірою модифікацією IV піраклостробіну. Одержана в такий спосіб суспензія була розведена до концентрації активного інгредієнта 21-25 мас. % з доданими

5

додатковими добавками для препаратів до одержання в результаті кінцевого суспензійного концентрату показаного в таблиці 2.

Приклад 3:

Приклад 3 був виконаний за допомогою методу, який описано в прикладі 2 з наступними змінами. Суспензія довідкового прикладу 5 була використана замість суспензії довідкового прикладу 4 і поверхнево-активна речовина 3 була замінена такою ж кількістю поверхнево-активної речовини 2. Одержана в такий спосіб суспензія була розведена до концентрації активного інгредієнта 21-25 мас. % з доданими додатковими добавками для препаратів до одержання в результаті кінцевого суспензійного концентрату, показаного в таблиці 2.

10

Таблиця 2

Суміш для перетирання	Дов. приклад 4	Приклад 2	Дов. приклад 5	Приклад 3
Піраклостробін	21.0 %	25.0 %	21.0 %	23.0 %
Поверхнево-активна речовина 1	3.8 %	3.8 %	3.8 %	3.8 %
Поверхнево-активна речовина 2	0.0 %	0.0 %	3.8 %	3.8 %
Поверхнево-активна речовина 3	3.8 %	3.8 %	0.0 %	0.0 %
Пропіленгліколь	2.5 %	2.5 %	2.5 %	2.5 %
Загущуючий агент 1	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Загущуючий агент 2	0.4 %	0.4 %	0.4 %	0.4 %
Противовспінюча добавка	0.1 %	0.1 %	0.1 %	0.1 %
Вода	до 100 %	до 100 %	до 100 %	до 100 %

15

усі значення наведені в мас. %.

Сполуки зберігалися протягом 4 тижнів при 40 °C і 50 °C, відповідно. Після цього часу сполуки були проаналізовані, беручи до уваги теплоту плавлення, початкову крапку плавлення, вміст активного інгредієнту й розмір частинки й зрівняні з початковим значенням. Результати представлено в наступних таблицях 3-6:

20

Таблиця 3

Сполука згідно з довідковим прикладом 4

	початкове	4 тижня @ 40 °C	4 тижня 50 °C
Вміст Al [%] <sup>1)</sup>	21.0	21.0	21.0
Початкова крапка плавлення [°C]	53.0	54.0	54.8
Теплота плавлення [Дж/г]	76.7	76.7	76.2
Синерезис [%]	0	~0.01	~0.01
D <sub>50</sub> [мкм]	1.70	2.10	2.89

1) Концентрація активного інгредієнту в мас. %

Таблиця 4

Сполука згідно із прикладом 2

	початкове	4 тижня @ 40 °C	4 тижня 50 °C
Вміст Al [%] <sup>1)</sup>	25.1	25.2	25.2
Початкова крапка плавлення [°C]	52.8	52.8	53.0
Теплота плавлення [Дж/г]	76.1	75.3	75.9

Продовження таблиці 4

	початкове	4 тижня @ 40 °C	4 тижня 50 °C
Синерезис [%]	0	0.01	~0.01
D <sub>50</sub> [мкм]	2.61	2.50	2.73

Таблиця 5

Сполука згідно з довідковим прикладом 5

	початкове	4 тижня @ 40 °C	4 тижня 50 °C
Вміст Al [%] <sup>1)</sup>	20.9	20.7	21.0
Початкова крапка плавлення [°C]	52.0	52.4	54.9
Теплота плавлення [Дж/г]	75.3	75.9	77.0
Синерезис [%]	0	10	10
D <sub>50</sub> [мкм]	1.41	1.75	2.54

Таблиця 6

Сполука згідно із прикладом 3

	початкове	4 тижня @ 40 °C	4 тижня 50 °C
Вміст Al [%] <sup>1)</sup>	23.2	23.0	23.2
Початкова крапка плавлення [°C]	51.1	51.9	54.8
Теплота плавлення [Дж/г]	71.0	71.4	71.0
Синерезис [%]	0	10	10
D <sub>50</sub> [мкм]	1.66	2.19	2.64

5 Результати, підсумовані в таблицях 3-6 показують, що сполуки одержані за допомогою способу дійсного винаходу мають таку ж стабільність, як суспензійні концентрати, приготовлені за допомогою звичайних способів.

Приклад 4: Готування концентрату водної суспензії, що містить піраклостробін і метконазол

10 (а) В 21.2 грамах води було розведено 2.2 грам поверхнево-активної речовини 3 і 2.2 грам поверхнево-активної речовини 1 і потім перемішані до одержання однорідного стану. Потім 13.8 грам було додано кристалічного піраклостробіну модифікації IV й суспензія була здрібнена в кульовому млині з використанням 80 % завантаження 1 мм скляних кульок доти, поки кінцевий розмір частинки не досягає 1.5 мкм (значення середнього діаметру). Суспензія була відфільтрована з використанням сита 100 меш для відділення нерозмеленого матеріалу й

15 сколених кульок. Це дає 35 мас. % водну суспензію, у якій піраклостробін присутній у вигляді його кристалічної модифікації IV.

(b) В 191 грамах води було розведено 19.6 грам поверхнево-активної речовини 3 і 19.6 грам поверхнево-активної речовини 1 і потім перемішані до одержання однорідного стану. 0.4 г піногасника було додано й суміш була нагріта до 65-75 °C. До цього розчину було додано 124 г розплавленого піраклостробіну (70-85 °C) і суміш була прокачана через колоїдний млин доти, поки не була сформована емульсія піраклостробіну менше, чим 10 мікрон. Емульсія була охолоджена до 35-40 °C тим часом продовжуючи пропускати суміш через колоїдний млин. До цієї емульсії було додано 39.4 грам водної суспензії етапу (а) при 23-40 °C і суміш була в

20 продовження надана до пропущення через колоїдний млин протягом 15 хв. Одержана в такий спосіб суспензія була відфільтрована з використанням сита 100 меш для видалення великого матеріалу.

Мікроскопічний зразок суспензії показав повну кристалізацію. Визначення теплоти плавлення за допомогою ДСК вимірів показує, що кристалічний матеріал був модифікацією IV піраклостробіну. Порошкова рентгенівська дифрактограма утвореного піраклостробіну

30 підтвердила, що кристалічний матеріал був значною мірою модифікацією IV піраклостробіну. Одержана в такий спосіб суспензія містила 35 мас. % піраклостробіну й розмір середнього діаметру частинок піраклостробіну був менше, чим 2.3 мкм.

(с) В 80 грамах води було розчинено 8.2 грам поверхнево-активної речовини 3 і 8.2 грам поверхнево-активної речовини 1 і потім перемішані до однорідного стану. 0.15 г противовспінюючої добавки було додано. Потім 51.9 грам метконазолу було додано з перемішуванням і суспензія була здрібнена в кульовому млині з використанням 80 % завантаження 1 мм скляних кульок доти поки не був досягнутий кінцевий розмір частинки 1.5 мкм (значення середнього діаметру). Суспензія була відфільтрована з використанням сита 100 меш для відділення нездрібненого матеріалу й сколених кульок. Це дає 35 мас. % водної суспензії метконазолу.

(d) До 217 г води було додано 15 г рідкої загущуючої добавки 2, 0.5 г противовспінюючої добавки й 31 г пропіленгліколю й розмішані до однорідного стану. Потім 200 г загущуючої добавки 3 (1 % розчин) було додано з перемішуванням. Потім 390 г водної суспензії піраклостробіну одержаної на етапі (b) і 146.9 г водної суспензії метконазола, одержаної на етапі (с), було додано з перемішуванням і перемішування тривало доти, поки суміш не досягає однорідного стану. Одержана в такий спосіб суспензія була відфільтрована з використанням сита 100 меш для видалення великого матеріалу.

Одержаний склад містив 13.6 мас. % піраклостробіну й 5.1 мас. % метконазолу. В'язкість сполуки була від 500 до 1000 сПз, визначена відповідно до STM-35.0 при 20 °C з 2# шпінделем. Розмір середнього діаметру частинок був менше, ніж 2 мкм. Склад залишався стабільним протягом більше ніж 3 місяців при 54 °C з невеликим збільшенням розміру частинок. Склад залишався стабільним протягом більш ніж 3 місяців при -10 °C без розшарування.

Приклад 5: Готування концентрату водної суспензії, що містить піраклостробін і епоксиконазол

(a) До 41.4 грамів води було додано 4.1 грам поверхнево-активної речовини 4, 2.8 грам поверхнево-активної речовини 5 і 0.1 г противовспінюючої добавки й потім перемішані до одержання однорідного стану. Потім 37.2 грам було додано кристалічного піраклостробіну модифікації IV й суспензія була здрібнена в кульовому млині з використанням 80 % завантаження 1 мм скляних кульок доти, поки не був досягнутий кінцевий розмір частинок 1.5 мкм (розмір середнього діаметру). Суспензія була відфільтрована з використанням сита 100 меш для відділення нездрібненого матеріалу й сколених кульок. Це дає 40 мас. % водної суспензії, у якій піраклостробін присутній у вигляді його кристалічної модифікації IV.

(b) До 248 грамів води було додано 23.5 грам поверхнево-активної речовини 4, 16.0 грам поверхнево-активної речовини 5 і 1.1 г противовспінюючої добавки й потім перемішані до одержання однорідного стану й суміш була нагріта до 65-70 °C. До цього розчину було додано 195.8 г розплавленого піраклостробіну (70-85 °C) і суміш була прокачана через колоїдний млин доти, поки не була сформована емульсія піраклостробіну менше, ніж 10 мікрон. Емульсія була охолоджена до 40 °C тим часом продовжуючи пропускати суміш через колоїдний млин. До цієї емульсії було додано 85.6 грам водної суспензії етапу (a) при 40 °C і суміш далі була піддана пропусканню через колоїдний млин протягом 15 хв. Одержана в такий спосіб суспензія була відфільтрована з використанням сита 100 меш для відділення великого матеріалу. Одержана в такий спосіб суспензія містила 40 мас. % піраклостробіну й розмір середнього діаметру частинок піраклостробіну був менше, чим 2.3 мкм.

(с) До 570.2 г водної суспензії піраклостробіну, одержаної на етапі (b) було додано 144 г епоксиконазолу й 130.5 г води з перемішуванням і суміш була пропущена через колоїдний млин протягом 15 хв. при 25 °C. Потім суміш була пропущена двічі через кульовий млин з використанням 80 % завантаження 0.6-0.8 мм кульок доти, поки не був досягнутий кінцевий розмір частинки 2 мкм (розмір середнього діаметру). До цієї суспензії було додано 3.4 г противовспінюючої добавки, 67.6 г пропіленгліколю, 0.22 г загущуючої добавки, 0.18 г бактерицидної речовини (Acticide MBS) і 80.3 г води й суміш була перемішана до однорідного стану.

Одержаний склад містив 22.8 мас. % піраклостробіну й 14.4 мас. % епоксиконазолу. В'язкість складу була від 500 до 1000 сПз, визначена відповідно до STM-35.0 при 20 °C з 2# шпіндель. Розмір середнього діаметру частинок був менше, чим 2 мкм.

Приклад 6: Готування концентрату водної суспензії, що містить піраклостробін і флуксапіроксад

Наступні інгредієнти були додані в підходящу посудину з перемішуванням у наступному порядку:

1. 59.0 г пропіленгліколь
2. 18.0 г Поверхнево-активна речовина 2
3. 18.0 г Поверхнево-активна речовина 5
4. 50.0 г 18 % мас./мас. водний розчин поверхнево-активної речовини 4



## 5. 410.5 г демінералізована вода

Суміш була нагріта до 70 °С. Потім 160.3 г розплавленого (близько 75 °С) піраклостробіну (в перерахунку на 100 % чистоти) було додано при перемішуванні з високими зсувними зусиллями (10000-15000 оборотів у хвилину) протягом близько 20 хвилин. Утворена згодом емульсія була охолоджена до 40 °С при цьому перемішуванні з високими зсувними зусиллями тривало. Коли температура суміші досягла 40 °С, емульсія була безпосередньо відібрана із близько 116 г (10 % мас./мас. загального складу) фінального складу з попереднього прогону, утримуючого піраклостробін і флуксапіроксад, що й має загальну композицію наведену нижче. Через кілька хвилин почалася кристалізація, і охолодження тривало з перемішуванням з високими зсувними зусиллями доти, поки не була досягнута температура 20 °С. Кристалізація була проконтрольована за допомогою мікроскопії. Після 30 хвилин був досягнутий розподіл розміру частинок  $D_{50} < 2$  мкм і  $D_{90} < 20$  мкм. Потім, 299.7 г технічного флуксапіроксаду (в перерахунку на 100 % чистоти) були додані й перемішування було продовжено протягом додаткових 30 хвилин.

Згодом суспензія була пропущена через підходящий кульовий млин, з використанням скляних кульок від 0.75 до 1 мм у діаметрі. Здрібнювання було кінчено, коли визначений розподіл розміру частинок було досягнуто.

На закінчення 2.5 г ксантанової смоли, розчиненої в 20 г води, й 4 г пропіленгліколю було додано з перемішуванням доти поки ксантанова смола буде диспергирована до однорідного стану. Потім 2 г Acticide MBS і 5 г Silicon SRE (протиповспінюючий агент) були додані з перемішуванням. Перемішування тривало протягом додаткових 5 хвилин.

Склад, який одержали в результаті, мав наступну композицію:

Остаточна композиція:

Флуксапіроксад	167 г/л
Піраклостробін	333 г/л
1,2-пропіленгліколь	70 г/л
Acticide MBS	2 г/л
Поверхнево - активна речовина 2 2	0 г/л
Поверхнево - активна речовина 4	10 г/л
Поверхнево - активна речовина 5	20 г/л
Протиповспінюючий агнет	5 г/л
Демінералізована вода	до 1 л

## 25. Приклад 7: Готування концентрату водної суспензії, що містить піраклостробін

(а) У реакційну посудину, що містить 60 грам води, були додані з перемішуванням 10.5 грам поверхнево-активної речовини 3, 3.7 грам поверхнево-активної речовини 6, 0.6 г протиповспінюючої добавки й 35.6 г гліцерину і суміш була перемішана до однорідного стану. Потім 60 грам кристалічного піраклостробіну модифікації IV були додані й суспензія була здрібнена в кульовому млині з застосуванням 80 % завантаження 1 мм скляних кульок доти, поки не був досягнутий кінцевий розмір частинки 1.5 мкм (розмір середнього діаметру). Суспензія була відфільтрована з використанням сита 100 меш для відділення нездрібненого матеріалу й сколених кульок. Таким чином, 35 мас. % водної суспензії було одержано, у якій піраклостробін був присутній у вигляді його кристалічної модифікації IV.

(b) У реакційну посудину, що містить 600 грам води, було додано з перемішуванням 70 грам поверхнево-активної речовини 3, 24.6 грам поверхнево-активної речовини 6 і 4 г протиповспінюючого агента і суміш перемішували до одноманітного стану. Потім суміш була нагріта до 65-70 °С. До цього розчину було додано 402 г розплавленого піраклостробіну (70-85 °С) і суміш була прокачана через колоїдний млин доти, поки не була досягнута емульсія піраклостробіну, що має розмір краплі менше, чим 10 мкм. Емульсія була охолоджена до 40 °С, разом із цим продовжували пропускати суміш через колоїдний млин. До цієї емульсії було додано 110 грам водної суспензії етапу (а) при 40 °С і суміш була надана до продовження пропущення через колоїдний млин протягом додаткових 15 хв. Одержана в такий спосіб суспензія була відфільтрована з використанням сита 100 меш для відділення великого матеріалу. Одержана в такий спосіб суспензія містила 33 мас. % піраклостробіну й розмір середнього діаметру частинок піраклостробіну був менше, чим 2.3 мкм. Суспензія залишалася стабільною протягом декількох місяців без укрупнення.

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання водної суспензії органічної пестицидної сполуки, яка має розчинність у воді не більше ніж 2 г/л при 20 °С і температуру плавлення не більше ніж 110 °С і яка здатна утворювати щонайменше одну кристалічну форму, де органічна пестицидна сполука значною мірою присутня у формі кристалічних частинок і де щонайменше 90 % пестицидної сполуки, яка присутня у водній суспензії, перебуває в кристалічному стані, де спосіб включає:
  - а) забезпечення водної емульсії органічної пестицидної сполуки, де органічна пестицидна сполука присутня у формі крапель аморфної форми органічної пестицидної сполуки, де аморфна форма являє собою розплав, переохолоджений розплав або тверду аморфну форму, і
  - б) додавання водної суспензії зазначеної органічної пестицидної сполуки, де органічна пестицидна сполука значною мірою присутня у формі кристалічних частинок, де щонайменше 90 % пестицидної сполуки, яка присутня у водній суспензії, перебуває в кристалічному стані, де додавання на етапі б) проводиться при температурі нижче температури плавлення кристалічної форми органічної пестицидної сполуки і де відносні кількості водної суспензії, яку додають на етапі б), і водної емульсії вибрані таким чином, що кількість органічної пестицидної сполуки, що міститься у водній суспензії, становить від 0,01 до 0,3 масових частин на 1 масову частину пестицидної сполуки, що міститься у водній емульсії.
2. Спосіб за п. 1, де органічна пестицидна сполука вибрана з групи, яка включає аldrин, алахлор, азинофос-етил, бенфлуралін, бенсултап, бензоксимат, біфентрин, бінапакрил, бромфос, бромопропілат, бутралін, хлорфоксим, хлорпірифос, флухлоралін, флуроксипір, крезоксим-метил, лінурон, метазахлор, метконазол, монолінурон, нітротал-ізопропіл, пендиметалін, фосмет, пікоксистробін, піримікарб, піколінафен, піраклостробін, тефлутрин, трифлуксистробін і напропамід.
3. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де органічною пестицидною сполукою є піраклостробін.
4. Спосіб за п. 3, де на етапі б) додається водна суспензія піраклостробіну, де піраклостробін є значною мірою присутнім у формі його кристалічної модифікації IV.
5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де додавання проводиться при температурі від 10 до 60 °С нижче температури плавлення кристалічної форми органічної пестицидної сполуки.
6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де концентрація органічної пестицидної сполуки у водній емульсії становить від 10 до 50 мас. %.
7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де об'єм середнього розміру крапель органічної пестицидної сполуки у водній емульсії становить від 0,5 до 10 мкм.
8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де концентрація органічної пестицидної сполуки у водній суспензії, яку додають на етапі б), становить від 1 до 60 мас. %.
9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де об'єм середнього розміру частинок органічної пестицидної сполуки у водній суспензії, яку додають на етапі б), становить від 0,2 до 10 мкм.
10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де водна емульсія додатково містить щонайменше одну аніоногенну або неіоногенну полімерну поверхнево-активну речовину, яка має, щонайменше, одну поліефірну групу.
11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де водна емульсія додатково містить щонайменше одну аніоногенну полімерну поверхнево-активну речовину, яка має поліефірні бічні ланцюги.
12. Спосіб за п. 10, де аніоногенна полімерна поверхнево-активна речовина являє собою полімер, який має вуглецевий ланцюг, що несе карбонові групи й поліефірні бічні ланцюги.
13. Спосіб за п. 11 або 12, де водна емульсія додатково містить щонайменше одну неіоногенну поверхнево-активну речовину, яка має щонайменше одну поліефірну групу.
14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де етап а) включає
  - а.1) забезпечення водної емульсії органічної пестицидної сполуки при температурі, де органічна пестицидна сполука залишається у формі крапель пестицидної сполуки в розплавленому стані, і
  - а.2) необов'язкове охолодження водної емульсії органічної пестицидної сполуки до температури щонайменше 10 °С нижче температури плавлення кристалічної форми органічної пестицидної сполуки.
15. Спосіб за п. 14, де етап а.1) включає забезпечення розплаву органічної пестицидної сполуки й емульгування розплаву у воді при температурі, де органічна пестицидна сполука залишається в розплавленому вигляді.
16. Спосіб одержання водного пестицидного складу у формі концентрату водної суспензії, що містить щонайменше одну органічну пестицидну сполуку, яка має розчинність у воді не більше ніж 2 г/л при 20 °С і температуру плавлення не більше ніж 110 °С і яка здатна утворювати

щонайменше одну кристалічну форму, де спосіб включає готування водної суспензії органічної пестицидної сполуки, де органічна пестицидна сполука значною мірою присутня у формі кристалічних частинок, і де щонайменше 90 % пестицидної сполуки, яка присутня у водній суспензії, перебуває в кристалічному стані, згідно зі способом за будь-яким з пп. 1-15, де спосіб

5 додатково включає додавання щонайменше однієї добавки для препаратів до водної суспензії органічної пестицидної сполуки.

17. Спосіб за п. 16, де добавка для препаратів вибрана з антифризних агентів, модифікаторів в'язкості, антиспінювачів, антибактеріальних засобів і забарвлюючих речовин.

10 18. Спосіб за п. 16 або 17, який додатково включає додавання щонайменше однієї додаткової органічної пестицидної сполуки.

19. Спосіб за п. 18, де додаткова органічна пестицидна сполука має розчинність у воді не більше ніж 2 г/л при 20 °С.

20. Спосіб за п. 19, де додаткова органічна пестицидна сполука вибрана з групи, яка включає метконазол, епоксиконазол, тритиконазол, флуквіконазол, протіокконазол, дифеноконазол, ципроконазол, карбоксин, оксикарбоксин, боскалід, ізопіразам, біксафен, пенфлуфен, 15 пентіонірад, седаксан, ізотіаніл, N-(3',4',5'-трифторобіфеніл-2-іл)-1-метил-3-дифторометил-1H-піразол-4-карбоксамід, N-(4'-трифторометилтіобіфеніл-2-іл)-1-метил-3-дифторометил-1H-піразол-4-карбоксамід, дитіанон, піриметаніл, метирам, манкозєб, каптан, фолпет, 20 хлороталоніл, тіофанат-метил, фіпроніл, тефлубензурон,  $\alpha$ -циперметрин, клотіанідин, тіаметоксам, імідаклоприд, абамектин, хлорантраніліпрол, метафлумізон, гліфосат, глуфосинат, імазамокс, імазапір, імазапик, імазетапір, дикамбу, мепікват і хлормекват і, можливо, солі вищезгаданих сполук.

21. Спосіб за будь-яким з пп. 19, 20, де додаткову органічну пестицидну сполуку додають у формі водної суспензії.

25

---

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

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