



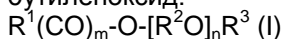
УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **106622** (13) **C2**  
(51) МПК (2014.01)**A01N 25/30** (2006.01)**A01N 43/54** (2006.01)**A01N 43/653** (2006.01)**A01P 3/00**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2012 01274</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Майнкс Ханс-Георг (DE),</b> <b>Флойте-Шлахтер Інго (DE),</b> <b>Буш Штефан (DE),</b> <b>Хельдт Сандра (DE)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>29.06.2010</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>КОГНИЗ ІП МЕНЕДЖМЕНТ ГМБХ,</b> Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf, Germany (DE)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>25.09.2014</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Шамріна Олена Олексіївна, реєстр. №141</b>
<b>(31)</b> Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>EP09008892</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 2002137634, A, 26.09.2002 EP 1 427 280, A, 16.06.2004 DE 102007013363, A, 18.09.2008 US 2008312290, A, 18.12.2008
<b>(32)</b> Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: <b>08.07.2009</b>	
<b>(33)</b> Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: <b>EP</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>12.03.2012, Бюл.№ 5</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.09.2014, Бюл.№ 18</b>	
<b>(86)</b> Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: <b>РСТ/EP2010/003936,</b> <b>29.06.2010</b>	

**(54) АГРОНОМІЧНІ КОМПОЗИЦІЇ****(57) Реферат:**

Агрохімічні композиції, що містять біоциди та продукти алкоксилування загальної формули (I), де  $R^1$  є лінійний або розгалужений, ненасичений, необов'язково гідрокси-модифікований вуглеводневий радикал, що містить від 8 до 22 атомів вуглецю,  $R^2$  означає етилен, пропілен або бутілен або їх суміші,  $R^3$  означає водень або ацильну групу, що містить від 1 до 8 атомів вуглецю, m є 0 або 1, n означає ціле число в інтервалі від 3 до 100, за умови, що у випадку, коли  $R^3$  означає ацильну групу,  $R^2$  є етилен, пропілен або їх суміші, і у випадку, коли  $R^3$  означає водень,  $R^2$  є етилен, пропілен, бутілен або їх суміші, за умови, що термінальна група означає бутіленоксид.



UA 106622 C2



## Галузь винаходу

Представлений винахід стосується галузі сільського господарства і відноситься до композицій, що містять нові алкоксильовані продукти жирних спиртів і/або жирних кислот, способу обробки рослин і застосування згаданих нових алкоксильованих продуктів для різних агрономічних цілей.

## Передумови створення винаходу

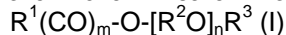
Біоциди, і зокрема пестициди, такі як фунгіциди, інсектициди і гербіциди, є важливими допоміжними агентами для сільського господарства при захисті і збільшенні врожайності сільськогосподарських культур. В залежності від різних і часто дуже специфічних потреб існують активні речовини, які мають дуже різні хімічні структури і поведінку. Тим не менше, в цій галузі добре відомо, що існують складності щодо одержання твердих і навіть рідких композицій цих сполук, які проявляють задовільну стабільність, особливо, якщо зберігаються при дуже низькій або підвищеній температурах протягом тривалого часу. На додаток до стабільності при зберіганні і придатності до утворення стабільних танкових сумішей, важливим є вплив добавок і ад'ювантів на біоповедінку. Їх вибір визначаються багатьма додатковими параметрами, такими як легкість отримання, низький токсикологічний і екотоксикологічний профіль, їх сумісність, і такими рецептурами є емульговувані концентрати (EC), емульсії олія-у-воді (EW), суспензії (SE) і концентровані суспензії у воді (SC) або в олії (OD).

Для того щоб задовольнити згадані вище потреби на ринку знайшли застосування різні добавки. Наприклад, міжнародна заявка WO 99/027782 A1 (Henkel) заявляє ад'юванти, які одержують з адуктів, що містять до 10 залишків етиленоксиду (EO) і/або пропіленоксиду (PO), кепованих C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> алкілними радикалами. Патент Syngenta EP 1427280 B1 стосується олеїлалкоксилатів, що містять типово приблизно 20 моль EO або PO, переважно кепованих бутильними групами. Застосування бутилхлориду для кепування алкоксилату, однак, має недоліки, оскільки утворення бутену, як продукту побічної реакції, потребує надлишку бутилхлориду. Це є небажаним при застосуванні і з точки зору захисту оточуючого середовища.

Проблема, що лежить в основі представленого винаходу, полягає в подоланні недоліків рівня техніки. Зокрема, ціллю є одержання нових добавок для агрономічних композицій, що мають широкий профіль застосувань: властивості ад'ювантів, які підтримують і збільшують ефективність біоцидів в межах композицій, висока стабільність композицій протягом тривалого проміжку часу і різних температурах зберігання, сумісність з широким переліком біоцидів і низьке піноутворення.

## Детальний опис винаходу

Представлений винахід стосується агрохімічних композицій, що містять продукти алкоксилування загальної формули (I)



де

- R<sup>1</sup> є лінійний або розгалужений, насичений або ненасичений, необов'язково гідрокси-модифікований вуглеводневий радикал, що містить 8-30 атомів вуглецю,

- R<sup>2</sup> означає етилен, пропілен або бутілен або їх суміші,

- R<sup>3</sup> означає водень або ацильну групу, що містить 1-8 атомів вуглецю,

- m є 0 або 1,

- n означає ціле число в інтервалі від 3 до 100,

за умови, що

- у випадку, коли R<sup>3</sup> означає ацильну групу, R<sup>2</sup> є етилен, пропілен або їх суміші, і

- у випадку, коли R<sup>3</sup> означає водень, R<sup>2</sup> є етилен, пропілен, бутілен або їх суміші, за умови, що термінальна група означає бутіленоксид.

Для фахівця в цій галузі відомо, що низький статичний поверхневий натяг розчинів для розпилювання зазвичай характеризує краще поглинання листям активних інгредієнтів. Ця фізична властивість перш за все забезпечується добавкою або ад'ювантом. Продукти алкоксилування згідно з представленим винаходом проявляють вищий поверхневий натяг, ніж добавки добре відомі в цій галузі техніки. Неочікувано, було встановлено, що продукти алкоксилування згідно з представленим винаходом проявляють кращі ад'ювантні властивості, порівняно з дуже подібними добавками добре відомими в цій галузі.

## Продукти алкоксилування

Продукти алкоксилування (компонент а) згідно з представленим винаходом представляють добре відомі сполуки одержувані з використанням стандартних операцій органічної хімії. Більш особливо, продукти алкоксилування одержують або з жирних кислот, або з жирних спиртів, і являють собою адукти етиленоксиду, пропіленоксиду і/або бутіленоксиду, що кеповані ацильними групами або ні. Переважно, гідрофобна частина молекули походить від жирних

кислот або жирних спиртів, що мають 12-22 атомів вуглецю, що означає, що переважно  $R^1$  містить 11-21 атомів вуглецю. Придатними жирними кислотами є кислоти, що вибирають з групи, яка містить капронову кислоту, каприлову кислоту, капрінову кислоту, лауринову кислоту, міристинову кислоту, пальмітинову кислоту, пальмолееву кислоту, стеаринову кислоту, ізостеаринову кислоту, олеїнову кислоту, елаїдинову кислоту, ліноєву кислоту, ліноленову кислоту, 12-гідроксистеаринову кислоту, рицинолеїнову кислоту, гадолєїнову кислоту, арахідонову кислоту, бегенову кислоту, ерукову кислоту і їх технічні суміші, такі як, наприклад, кокосову жирну кислоту, пальмову жирну кислоту, талову жирну кислоту, соняшникову жирну кислоту, соєву жирну кислоту і т.і.. Придатними жирними спиртами є спирти, що відповідають жирним кислотам приведеним вище. Значною перевагою продуктів алкоксилування є повна або часткова не насиченість і відповідність загальній формулі (I), в якій  $R^1$  означає ненасичений вуглеводневий радикал. Більша перевага надається сполукам, в яких  $R^1$  означає олеїльний радикал і  $m$  є нуль або  $R^1(CO)_m$  означає олеїнову кислоту і  $m$  є 1. Нема необхідності, щоб компонент (а) був повністю позбавлений ненасичених молекул; в кожному окремому випадку може навіть бути більш переважно вибрати суміші насичених і ненасичених вихідних матеріалів, які можуть бути визначені за їх йодним числом, яке може знаходитись в інтервалі від 50 до 95.

Жирні спирти або жирні кислоти піддають алкоксилуванню відповідно до стандартних методик органічної хімії. Ступінь алкоксилування виражається значенням "n" і може знаходитись в інтервалі від 3 до 100; переважно він лежить між 5 і 30, більш переважно між 10 і 20. Алкоксилування може відбуватись блочно або у випадковому порядку. Це означає, що спочатку приєднується етиленоксид до кислоти або спирту, після чого пропіленоксид і/або бутиленоксид або використовується суміш двох або трьох компонентів. У випадку коли використовується некеповані продукти алкоксилування, було встановлено, що критичною кінцевою групою поліалкіленглікольного етерного ланцюга є бутиленоксидна ланка.

В специфічному втіленні представленого винаходу, продукти алкоксилування одержані таким чином можуть бути кеповані шляхом алкоксилування, використовуючи деякі ацилювальні агенти. Типово, C-ланцюг цих ацилювальних агентів, може змінюватись від 2 до 8, переважними прикладами є продукти алкоксилування кеповані  $C_2$ ,  $C_3$  або  $C_8$  ацильними радикалами. Особливо переважними продуктами алкоксилування є адуки олеїлового спирту або олеїнової кислоти, що мають йодне число від 50 до 95, що містять 10-20 ЕО ланок і необов'язково, принаймні, одну ВО ланку, необов'язково кеповані оцтовою кислотою, пропіоновою кислотою або капроною кислотою.

#### Біоциди

Біоцид в контексті представленого винаходу є агентом захисту рослини, зокрема, хімічною речовиною, здатною вбивати різні форми живих організмів, використовуюною в галузях, як наприклад, медицина, сільське господарство, лісове господарство, і для боротьби з москітами. Також включеними у групу біоцидів є так звані регулятори росту рослин. Зазвичай, біоциди поділяються на дві підгрупи:

- пестициди, які включають фунгіциди, гербіциди, інсектициди, альгіциди, молюскоциди, акарициди і родентициди (тут, The Pesticide Handbook, 14<sup>th</sup> edition, BCPC 2006, включена як посилання, і забезпечує інформацію про індивідуальні шляхи дії активних інгредієнтів), і

- протимікробні препарати, які включають бактерициди, антибіотики, антибактеріальні, противірусні, протигрибкові, антипротозойні і протипаразитарні.

Біоциди можуть також бути додані до інших матеріалів (зазвичай рідин), щоб захистити матеріал від біологічної інвазії і росту. Наприклад, певні види сполук четвертинного амонію можуть бути додані до водонакопичувачів або промислових систем водопостачання, щоб діяти як альгіцид, захищаючи воду від інвазії і росту водоростей.

#### Пестициди

Управління охорони навколишнього середовища США визначає пестицид як «будь-яку речовину або суміш речовин, призначених для профілактики, знищення, відлякування або пригнічення будь-якого паразита». Пестицид, може бути хімічною речовиною або біологічним агентом (як, наприклад, вірус або бактерія), використовуваним проти шкідників, включаючи наступні: комахи, фітопатогени, бур'яни, молюски, птахи, ссавці, риби, нематоди і мікроби, які конкурують з людьми за їжу, псують майно, розповсюджують захворювання або є шкідливими. У наступних прикладах, приведені пестициди, прийнятні для агрохімічних композицій згідно з представленим винаходом:

#### Фунгіциди

Фунгіцид є одним з трьох головних способів боротьби з шкідниками - хімічною боротьбою з грибами в цьому випадку. Фунгіциди є хімічними сполуками, використовуваними для профілактики поширення грибків в садах і посівах. Фунгіциди також використовуються для

боротьби з грибовими інфекціями. Фунгіциди можуть або бути контактним, або системними. Контактні фунгіциди вбивають гриби, коли розпиляються на їх поверхні. Системний фунгіцид має абсорбуватися грибом перед його загибеллю. Приклади прийнятих фунгіцидів згідно з представленим винаходом, охоплюють наступні хімічні класи і відповідні приклади:

- 5
  - Амінопіримідини, такі як бупіримат,
  - Анілінопіримідини, такі як ципродиніл, мепаніпірим, піриметаніл,
  - Гетероароматичні сполуки, такі як хімеказол,
  - Гетероароматичні вуглеводні, такі як етрідіазол,
  - Хлорфеніли/нітроаніліни, такі як хлоронеб, дихлоран, хінтозен, текназен, толклофос-метил,
- 10
  - Бензамідні фунгіциди, такі як зоксамід,
  - Бензолсульфонаміди, такі як флусульфамід,
  - Бензімідазоли, такі як ацибензолар, беноміл, бензотіазол, карбендазим, фуберидазол, метрафенон, пробеназол, тіабендазол, триазоксид і бензімідазольні попередники фунгіцидів,
- 15
  - Карбамати, такі як пропамокарб, діетофенкарб,
  - Карбоксаміди, такі як боскалід, диклоцимет, етабоксам, флутоданіл, пентіопірад, тіафлузамід
  - Хлорнітрили, такі як хлорталоніл,
  - Аміди цинамової кислоти, такі як диметоморф, флуморф,
  - Ціаноацетамідоксими, такі як цимоксаніл,
- 20
  - Циклопропанкарбоксаміди, такі як карпропамід,
  - Дикарбоксаміди, такі як іпродіон, октиліон, процимідон, вінклозолін
  - Диметилдитіокарбамати, такі як фербам, метам, тірам, зірам,
  - Динітроананіліни, такі як флуазиам,
  - Дитіокарбамати, такі як манкопер, манкозеб, манеб, метірам, набам, пропінеб, зинеб,
- 25
  - Дитіолани, такі як ізопротіолан,
  - Глюкопіранозильні антибіотики, такі як стрептоміцин, валідаміцин,
  - Гуанідини, такі як додин, гуазатин, іміноктадин,
  - Гексопіранозильні антибіотики, такі як казугаміцин,
  - Гідроксианіліди, такі як фенгексамід,
- 30
  - Імідазоли, такі як імазаліл, окспоконазол, пефуразоат, прохлораз, трифлумізол,
  - Імідазоліони, такі як фенамідон,
  - Неорганічні речовини, такі як бордоська суміш, гідроксид міді, нафтенат міді, олеат міді, оксихлорид міді, сульфат міді (II), сульфат міді, ацетат міді (II), карбонат міді (II), оксид міді, сірка,
- 35
  - Ізобензофуранони, такі як фталід,
  - Манделаміди, такі як мандипропамід,
  - Морфоліни, такі як додеморф, фенпропіморф, тридеморф, фенпропідин, піпералін, спіроксамін, алдиморф
- 40
  - Органоолов'яні сполуки, такі як фентин,
  - Оксазолідинони, такі як оксаксидил,
  - Феніламіді, такі як беналаксил, беналаксил-М, фуралаксил, металаксил, металаксил-М, офурас,
- 45
  - Фенілпіразоли, такі як фіпроніл,
  - Фенілпіроли, такі як флудіоксоніл,
  - Фенілсечовини, такі як пенцикурон,
  - Фосфонати, такі як фосетил,
  - Фталамові кислоти, такі як теклофталам,
  - Фталіміди, такі як каптофол, каптан, фолпет,
  - Піперазини, такі як трифорин,
- 50
  - Пропіонаміди, такі як феноксаніл,
  - Піридини, такі як пірифенокс,
  - Піримідини, такі як фенаримол, нуаримол,
  - Піролохіноліни, такі як пірохілон,
  - Кілси, такі як ціазофамід,
- 55
  - Хіназоліони, такі як проквіназид,
  - Хіноліни, такі як хіноксифен,
  - Хінони, такі як дитіанон,
  - Сульфаміли, такі як толілфлуанід, дихлофлуанід,
  - Стробілурини, такі як азоксистробін, димоксистробін, фамоксадон, флуоксастробін,
- 60
  - крезоксим-метил, метоміностробін, пікоксистробін, піраклостробін, трифлуксистробін,

орізастробін,

- Тіокарбамати, такі як метасульфокарб,
- Тіофанати, такі як тіофанат-метил,
- Тіофенкарбоксаміди, такі як сілтіофам,

5       - Триазольні фунгіциди, такі як азаконазол, бітертанол, бромуконазол, ципроконазол, дифеноконазол, диніконазол, епоксиконазол, фенбуконазол, флухінконазол, флусилазол, флутріяфол, флуотримазол, гексаконазол, імібенконазол, іпроконазол, метконазол, міклобутаніл, пенконазол, пропіконазол, протіоконазол, сімеконазол, тебуконазол, тетраконазол, тριάдимефон, тριάдименол, тритиконазол, хінконазол

- 10       - Триазолобензотіазоли, такі як трициклазол,  
       - Валінамідкарбамати, такі як іпровалікарб, бентіавалікарб  
       - Флуопіколід  
       і їх суміші.

Гербіциди

15       Гербіцид є пестицидом, використовуваним для знищення небажаних рослин. Селективні гербіциди знищують певні рослини, залишаючи бажані, відносно непошкоджені сільськогосподарські культури. Деякі з них діють заважаючи росту бур'яну і часто базуються на рослинних гормонах. Гербіциди, застосовувані для очищення пустищ є неселективними і знищують увесь рослинний матеріал, з яким вони вступають в контакт. Гербіциди широко застосовуються в сільському господарстві і в ландшафтному озелененні. Вони застосовуються в загальних програмах вегетаційного контролю (TVC) для обслуговування шосе і залізниць. Менші кількості застосовуються в лісовому господарстві, системах пасовищ і управлінні охорони ареалу живої природи. Взагалі, можуть використовуватися активні інгредієнти, що представляють різні хімічні класи і відповідні приклади

- 25       - Аніліди, такі як пропаніл  
       - Арилоксикарбонові кислоти, наприклад, MCPA-тіоетил  
       - Арилоксифеноксипропіонати, наприклад, клодінафоп-пропаргіл, цигалофоп-бутил, диклофопс, флуазифопс, галоксифопс, хізалофопс,

30       - Хлорацетаміди, наприклад, ацетохлор, алахлор, бутахлор, димететанмід, металохлор, пропахлор

- Циклогександіоноксидами, наприклад, клетодім, сетоксидим, тралкоксидим,  
       - Бензаміди, такі як ізоксабен  
       - Бензімідазоли, такі як дикамба, етофумезат  
       - Динітроаніліни, наприклад, трифлуралін, пендиметалін,  
       - Дифенілові етери, наприклад, аклоніфен, оксифлуорфен,  
       - Гліцинове похідне гліфосату, системний неселективний (він вбиває будь-які типи рослин)

гербіцид використовуваний на не оброблюваних землях і для контролю бур'янів у генетично модифікованих посівах стійких до його дії,

- 40       - Гідроксибензонітрили, наприклад, бромоксиніл,  
       - Імідазолінони, наприклад, фенамідон, імазапик, імазамокс, імазапик, імазапир, імазахін,  
       - Ізоксазолідинони, наприклад, кломазон  
       - Паракват, такий як біпіридиліум,  
       - Фенілкарбамати, наприклад, десмедіфам, фенмедіфам,  
       - Фенілпіразоли, наприклад, пірафлуфен-етил  
       - Фенілпіразоліни, наприклад, піноксаден,

45       - Піридинкарбонові кислоти або синтетичні ауксини, наприклад, піклорам, клопіралід і триклопір,

- Піримідинілоксисензойні кислоти, наприклад, біспіртбак-натрій  
       - Сульфонілсечовини, наприклад, амідосульфурон, азимсульфурон, бенсульфурон-метил,

50       хлорсульфурон, флазасульфурон, форамсульфурон, флупірсульфурон-метил-натрій, нікосульфурон, римсульфурон, сульфосульфурон, трибенурон-метил, трифлуксисульфурон-натрій, трифлусульфурон, тритосульфурон,

- Триазолопіримідини, наприклад, пеноксулам, метосулам, флорасулам,  
       - Трикетони, наприклад, мезотриони, сулкотрион,

55       - Сечовини, наприклад, діурон, лінурон,  
       - Феноксикарбонові кислоти, такі як 2,4-D, MCPA, MCPB, мекопропс,  
       - Триазини, такі як атразин, сімазин, тербутилазин,  
       і їх суміші.

Інсектициди

60       Інсектицид є пестицидом, використовуваним проти комах на усіх формах розвитку. Вони

включають овіциди і ларвіциди, застосовувані проти яєць і личинок комах. Інсектициди застосовуються в сільському господарстві, медицині, промисловості і домашньому господарстві. Нижче наведені придатні хімічні класи і приклади інсектицидів:

- Абамектин, емабектин,
- 5 - Антранілові діаміди, такі як ринаксипір
- Синтетичні ауксини, такі як авермектин,
- Амідини, такі як амітраз,
- Антранілові діаміди, такі як ринаксипір,
- Карбамати, такі як алдікарб, карбофуран, карбаріл, метоміл, 2-(1-
- 10 метилпропіл)фенілметилкарбамат,
- Хлоровані інсектициди, такі як, наприклад, Камфехлор, ДДТ, Гексахлорциклогексан, Гамма-гексахлорциклогексан, Метоксихлор, Пентахлорфенол, TDE, Альдрин, Хлордан, Хлордекон, Діельдрин, Ендосульфат, Ендрин, Гептахлор, Мирекс,
- Міметики ювенільних гормонів, такі як пірипроксифен,
- 15 - Неонікотиніди, такі як імідаклоприд, клотіанідин, тіаклоприд, тіаметоксим,
- Органофосфорні сполуки такі як, ацефат, азінфос-метил, бенсулід, хлоретоксифос, хлорпірифос, хлорпірифос-метил, діазинон, дихлорвос (DDVP), дикротофос, диметоат, дисульфотон, етопроп, фенаміфос, фенітротіон, фентіон, фостіазат, малатіон, метамідофос, метидатіон, метил-паратіон, мевінфос, налед, ометоат, оксидеметон-метил, паратіон, форат,
- 20 фокалон, фосмет, фостебупірим, піриміфос-метил, профенофос, тербуфос, тетрахлор-вінфос, трибуфос, трихлорфон,
- Оксадіазини, такі як індоксакарб,
- Сполуки, похідні рослинних токсинів, такі як, наприклад, дерис (ротенон), піретрум, нім (азадирахтин), нікотин, кофеїн,
- 25 - Феромони, такі як ціеллуре, метилевгенол,
- Піретроїди такі як, алетрин, біфентрин, дельтаметрин, перметрин, резметрин, сумітрин, тетраметрин, тралометрин, трансфлутрин,
- Селективні блокатори харчування, такі як флонікамід, піметрозин,
- Спіносини, наприклад, спіносад
- 30 і їх суміші.

Регулятори росту рослин

Рослинні гормони (також відомі як фітогормони) є речовинами, що регулюють ріст рослини. Рослинні гормони є сигнальними молекулами продукованими в рослині і зустрічаються в надзвичайно низьких концентраціях. Гормони регулюють клітинні процеси в цільових клітинах локально і, коли потрапляють в інші місця, в інших місцях рослини. Рослини, на відміну від тварин, потребують залози, що продукують і секретують гормони. Рослинні гормони формують рослину, впливають на проростання насіння, час цвітіння, стать квіток, старіння листя і фруктів. Вони діють, коли тканини ростуть вгору і коли ростуть вниз, утворюється листя і росте стебло, розвиваються і зріють плоди, забезпечує довголіття рослини і навіть смерть рослини. Гормони є життєнеобхідними для росту рослин і потрібні їм, рослини будуть мати найбільшу масу недиференційованих клітин. Далі приводяться придатні регулятори росту рослин:

- Авігліцин,
- Ціанамід,
- Гіббереліни, такі як гібберелінова кислоти,
- 45 - Четвертині амонії, такі як хлормекват хлорид, мепікват хлорид,
- Генератори етилену, такі як етефон.
- Родентициди

Родентициди є категорією хімічних речовин для боротьби із шкідниками, призначеними для знищення гризунів. Гризунів проблемно знищити ядами, тому що їх особливості харчування відображають їх роль як прибиральників (харчуються падаллю). Вони з'їдали б маленький шматок чого-небудь і очікували, і, якщо вони не стають хворими, вони продовжували б поїдання. Ефективний родентицид має бути позбавлений смаку і запаху в смертельних концентраціях, і мати уповільнений ефект. Далі приведені приклади прийнятних родентицидів:

- Антикоагулянти визначаються як хронічні (смерть відбувається через 1-2 тижнів після проковтування смертельної дози, рідко швидше), однодозові (друге покоління) або багатодозові (перше покоління) кумулятивні родентициди. Фатальна внутрішня кровотеча спричиняється смертельною дозою антикоагулянтів як, наприклад, бродифакум, куматетраліл або варфарин. Ці речовини в ефективних дозах-антивітаміни К, блокуючи ензим  $K_1$ -2,3-епоксид-редуктазу (цей ензим переважно блокується 4-гідроксикумарин/4-гідрокситіокумариновими похідними) і  $K_1$ -
- 60 хінон-редуктазу (цей ензим переважно блокують похідні індандіону), позбавляють організм

джерела активного вітаміну K<sub>1</sub>. Це призводить до порушення циклу вітаміну K, призводячи до нездатності продукування необхідних коагуляційних факторів (головним чином коагуляційного фактора II (протромбін), VII (проконвертин), IX (Фактор Кристмаса) і X (Фактор Стюарта)). На додаток до цього специфічного метаболічного порушення, токсичні дози антикоагулянтів 4-гідроксикумарину/4-гідрокситіокумарину та індандіону пошкоджують крихітні кровоносні судини (капіляри), збільшуючи їх проникність, викликаючи дифузні внутрішні кровотечі (геморагії). Ці ефекти поступові; вони розвиваються протягом днів і не супроводжуються будь-якими ноцицептивними відчуттями, як, наприклад, біль або агонія. У завершальній фазі у виснаженого гризуна спостерігається колапс на фоні гіповолемічного шоку або серйозна анемія і гризун помирає спокійно. Родентицидні антикоагулянти є будь-якими агентами першого покоління (4-гідроксикумаринового типу: варфарин, куматетраліл; індандіонового типу: пінлон, дифацинон, хлорфацинон), загалом потребують вищих концентрацій (зазвичай між 0,005 і 0,1%), абсорбуються протягом наступних днів, щоб накопичити смертельну дозу, не досить активні або неактивні після однократно з'їденої їжі і менш токсичні, ніж агенти другого покоління, які є похідними 4-гідроксикумарину (дифенакум, бродифакум, бромадіолон і флокумафен) або 4-гідрокси-1-бензотиїн-2-ону (4-гідрокси-1-тіокумарин, іноді некоректно називаний, як 4-гідрокси-1-тіокумарин, з причини гетероциклічності сполук), а саме дифетіалон. Агенти другого покоління значно більш токсичні, ніж агенти першого покоління, вони загалом застосовуються в нижчих концентраціях в приманках (звичайно в діапазоні 0,001-0,005%), і смертельні після однократного вживання приманки і ефективні також проти видів гризунів, які стали резистентними щодо антикоагулянтів першого покоління; отже антикоагулянти другого покоління іноді називають «суперварфаринами». Іноді, родентициди-антикоагулянти потенціюються антибіотиком, звичайніше всього сульфакіноксалином. Метою цієї комбінації (наприклад, варфарин 0,05% + сульфакіноксалин 0,02%, або дифенакум 0,005% + сульфакіноксалин 0,02%, і т.п.) є те, що антибіотичний/бактеріостатичний агент пригнічує симбіотичну мікрофлору кишечника, який представляє джерело вітаміну K. Отже, коли симбіотичні бактерії знищені або їх метаболізм погіршений і продукування вітаміну K ними зменшено, тобто ефект, який логічно сприяє дії антикоагулянтів. Як антибіотичні агенти окрім сульфакіноксалину можуть застосовуватися, наприклад, ко-тримоксазол, тетрациклін, неоміцин або метронідазол. Додатковий синергізм, використовуваний в родентицидних приманках є комбінація антикоагулянта із сполукою з Д-вітамінною активністю, тобто холекальциферолом або ергокальциферолом (див. нижче). Звичайно використовуваною композицією є, наприклад, варфарин 0,025-0,05% + холекальциферол 0,01%. У деяких країнах є навіть фіксовані трьох-компонентні родентициди, тобто антикоагулянт + антибіотик + вітамін D, наприклад, дифенакум 0,005% + сульфакіноксалин 0,02% + холекальциферол 0,01%. Комбінації антикоагулянта другого покоління з антибіотиком та/або вітаміном D розглядаються як ефективні навіть проти найбільш резистентних видів гризунів, хоча деякі антикоагулянти другого покоління (а саме: бродифакум і дифетіалон), в приманці у концентраціях 0,0025-0,005% такі токсичні, що ніяких відомих резистентних видів гризунів не існує і, навіть гризуни, резистентні відносно будь-яких інших похідних, надійно знищуються застосуванням цих найтоксичніших антикоагулянтів.

Вітамін K<sub>1</sub> був запропонований і успішно застосовувався як антидот для домашніх тварин або людей, які/хто був або випадково, або навмисно (токсичні напади на домашніх тварин, спроби самогубства) піддавалися дії антикоагулянтним отрутам. Крім того, оскільки деякі з цих отрут діють шляхом інгібування функції печінки і в стадіях прогресування отруєння, декілька коагуляційних факторів, також як і дефіцит загального об'єму циркулюючої крові, гемотрансфузія (необов'язково з наявними коагуляційними факторами) може зберегти життя особи, яка необережно прийняла їх, що є перевагою над деякими попередніми отрутами.

- Фосфіди металів застосовувалися як засіб знищення гризунів і є однодозовими швидкодіючими родентицидами (смерть відбувається зазвичай в межах 1-3 днів після однократного вживання приманки). Приманку, що складається з їжі і фосфіду (зазвичай фосфід цинку), залишають на місці, де гризуни можуть з'їсти її. Кислота в травній системі гризуна реагує з фосфідом і вивільнює токсичний фосфіновий газ. Цей спосіб боротьби із шкідниками має можливе застосування в місцях, де гризуни резистентні до деяких з антикоагулянтів, особливо для боротьби з хатніми і польовими мишами; приманки на основі фосфіду цинку також дешевші, ніж більшість антикоагулянтів другого покоління, таким чином, що іноді, у випадках значної інвазії гризунами, їх популяцію спочатку зменшували застосуванням великих кількостей цинк-фосфідної приманки, і іншу частину популяції, яка вижила після початкової швидкодіючої отрути, потім знищували згодовуванням приманки з антикоагулянтом. Навпаки, окремі гризуни, що вижили після вживання приманки з антикоагулянтом (залишок популяції), можуть бути знищені наданням їм попередньої нетоксичної приманки тиждень або два (це важливо, щоб

здолати підозрілість приманки, і для адаптації гризунів до харчування в специфічних областях, пропонуючи специфічну їжу, особливо, коли знищують щурів) і згодом застосовуючи отруєну приманку того ж виду, як попередня до припинення споживання приманки (зазвичай в межах 2-4 днів). Ці засоби альтернуючого знищення гризунів з різними способами дії забезпечує фактичну

5 або майже 100% ерадикацію популяції гризуна в області, якщо сприйнятливість/смакова привабливість приманки гарна (тобто, гризуни з готовністю харчуються нею).

- Фосфіди в деякій мірі є швидкодіючими щурячими отрутами, які приводять до того, що щури помирають зазвичай у відкритих областях, а не окупованих будівлях. Типовими

10 прикладами є фосфід алюмінію (тільки фумігант), фосфід кальцію (тільки фумігант), фосфід магнію (тільки фумігант) і фосфід цинку (у приманках). Фосфід цинку зазвичай додається у приманки для гризунів в кількостях приблизно 0,75-2%. Приманки мають гострий часничко-подібний запах, характерний для фосфіну, вивільненого гідролізом. Аромат приваблює (або, принаймні, не відштовхує) гризунів, але має відштовхувальний ефект щодо ссавців, птахів, проте (виключно дикі індики), не чутливі до запаху і харчуються приманкою, виявляючи супутнє

15 ушкодження.

Гіперкальціємія. Кальциферолі (вітаміни D), холекальциферол (вітамін D<sub>3</sub>) і ергокальциферол (вітамін D<sub>2</sub>) застосовували як родентициди, які є токсичними для гризунів з цієї ж причини, що вони корисні ссавцям: вони впливають на кальцевий і фосфатний гомеостаз в організмі. Вітаміни D необхідні в мінімальних кількостях (декілька МО на кілограм ваги тіла

20 щодня, які є долями міліграмів), і подібно до ліпосолюбильних вітамінів вони токсичні у більших дозах, оскільки вони швидко приводять до так званого гіпервітамінозу, який, іншими словами, є вітамінною інтоксикацією. Якщо інтоксикація досить серйозна (тобто, якщо доза токсину досить висока), це неминуче приводить до смерті. У гризунів, споживаючих родентицидну приманку, спричиняється гіперкальціємія за рахунок збільшення рівня кальцію, головним чином за рахунок

25 абсорбції кальцію з їжі, мобілізуючи кальцій кісткового матриксу в іонізовану форму (головним чином катіон кальцію моногідрокарбонату частково зв'язується з протеїнами плазми [CaHCO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), який циркулює в розчиненому вигляді у плазмі крові, і після вживання летальної дози рівні вільного кальцію піднімаються в достатній мірі, таким чином, що кровоносні судини, нирки, стінка шлунка і легені-мінералізуються/кальцифікуються (утворюються кальцифікати, кристали

30 солей/комплексів кальцію в тканинах, спричиняючи їх ушкодження), призводячи далі до кардіальних проблем (міокард чутливий до варіацій рівнів вільного кальцію, які впливають як на скорочуваність міокарду, так і поширення збудження між предсердям і шлуночком) і геморагії (внаслідок ушкодження капілярів) і можливої ниркової недостатності. Бнали до уваги

35 одноразову дозу або кумулятивну (залежно від використовуваної концентрації; загальна концентрація у приманці 0,075% летальна для більшості гризунів після одноразового вживання більшої порції приманки), субхронічна (смерть відбувається звичайно в межах від декількох днів до одного тижня після вживання приманки). Застосовувані концентрації складають 0,075% холекальциферолу і 0,1% ергокальциферолу, коли застосовуються самостійно. Є важлива

40 особливість токсикології кальциферолів, яка полягає в тому, що вони діють синергічно з антикоагулянтними отрутами. Це означає, що суміші антикоагулянтів і кальциферолів в тій же приманці токсичніші, ніж сума токсичності антикоагулянта і кальциферолу в приманці таким

45 чином, що масивного ефекту гіперкальціємії може досягти суттєво нижчим вмістом кальциферолу в приманці і навпаки. Більш явні антикоагулянтні/геморагічні ефекти спостерігаються, якщо присутній кальциферол. Цей синергізм більше використовується в приманках з незначною кількістю кальциферолу, тому що ефективні концентрації кальциферолу

50 дорожчі, ніж ефективні концентрації більшості антикоагулянтів. Історично першим застосуванням кальциферолу в родентицидній приманці був, фактично, продукт Сорекса® D (з іншою формулою, ніж сьогодиншній Сорекса® D) на початку 1970-х років, що містив варфарин 0,025% + ергокальциферол 0,1%. Сьогодні, Сорекса®CD містить комбінацію: 0,0025% дифенакум + 0,075% холекальциферол. Численні інші марочні продукти, що містять кальциферолі 0,075-0,1% (наприклад, Хінтокс®, що містить 0,075% холекальциферолу) самостійно, або комбінацію кальциферолу 0,01-0,075% з антикоагулянтом, є на ринку.

Акарициди, молюскоциди і нематоциди

- Акарициди є пестицидами, які знищують кліщів. Антибіотичні, карбаматні, формамідинові

55 акарициди, регулятори росту кліщів, хлорорганічні, перметринові і органофосфатні акарициди цілком належать до цієї категорії. Молюскоциди є пестицидами, застосовувані для боротьби з молюсками, як, наприклад, метелики, слизняки і равлики. Ці субстанції включають метальдегід, метіокарб і сульфат алюмінію. Нематоцид є видом хімічного пестициду, застосовуваного для знищення паразитних нематод (тип черв'яки). Нематоцид одержують з макухи насіння дерева

60 Нім; яка є залишком після масляної екстракції насіння Нім. Дерево Нім відоме під декількома

назвами у світі, але вперше здавна культивувалося в Індії.

#### Протимікробні засоби

У наступних прикладах надані протимікробні засоби, прийнятні для агрохімічних композицій даного винаходу. Бактерицидні дезінфікуючі засоби, найбільш використовуваними є наступні:

- активний хлор (тобто, гіпохлорити, хлораміни, дихлорізоціанурат і трихлорізоціанурат, вологий хлор, діоксид хлору, і т.п.),

- активний кисень (перекиси як, наприклад, пероцтова кислота, персульфат калію, перборат натрію, перкарбонат натрію і пергідрат сечовини),

- йод (йодповідон (повідон-йод, Бетадин), розчин Люголя, настоянка йоду, йодовані неіоногенні сурфактанти),

- концентровані спирти (головним чином етанол, 1-пропанол, званий також н-пропанол і 2-пропанол, під назвою ізопропанол і суміші їх; додатково, 2-феноксietанол і 1- і 2-феноксипропанол використовуються),

- фенольні речовини (як, наприклад, фенол (так звана «карболова кислота»), крезоли (під назвою «Лізол» в комбінації з рідким калієвим милом), галогеновані (хлоровані, бромовані) феноли, як, наприклад, гексахлорфен, триклозан, трихлорфенол, трибромфенол, пентахлорфенол, Дибромол і їх солі),

- катіонні сурфактанти, як, наприклад, деякі катіони четвертинного амонію (як, наприклад, бензалконію хлорид, цетилтриметиламонію бромід або хлорид, дидецилдиметиламонію хлорид, цетилпіридинію хлорид, бензетонію хлорид) і інші, нечетвертинні сполуки, наприклад, хлоргексидин, глюкوپротамін, октенідину дигідрохлорид, і т.п.),

- сильні окиснювачі як, наприклад, озон і перманганатний розчин;

- важкі метали і їх солі як, наприклад, колоїдне срібло, нітрат срібра, хлорид ртуті, фенілртутні солі, сульфат міді, оксид-хлорид міді, і т.п. Важкі метали і їх солі є найтоксичнішими і екологічно небезпечними гербіцидами і, тому, їх застосування дуже стримане або заборонене; додатково, також

- належним чином концентровані сильні кислоти (фосфорна, азотна, сірчана, сульфамова, толуолсульфонова кислоти) і

- луги (гідроксиди натрію, калію, кальцію) між  $pH < 1$  або  $> 13$ , особливо нижче підвищеної температури (вище за  $60^{\circ}C$ ) вбивають бактерії.

Як антисептики (тобто, бактерицидні агенти, які можуть застосовуватися на людях або тваринах, шкірі, слизових оболонках, ранах і подібних), деякі з вищезгаданих дезінфікуючих засобів можуть застосовуватися за належних умов (головним чином концентрація, pH, температура і токсичність щодо людей/тварин). Серед них, важливими є:

- Деякі належним чином розбавлені препарати хлору (наприклад, розчин Дахіна, 0,5% розчин натрію або калію гіпохлориту, pH-відкоригований до pH 7-8, або 0,5-1% розчин бензолсульфохламораміду натрію (хламорамін Б)), деякі

- препарати йоду як, наприклад, йодповідон в різних галенових препаратах (мазі, розчин, пластири для ран), згадуваний також розчин Люголя,

- перекиси як розчини пергідрату сечовини і pH-буферний 0,1-0,25% розчин пероцтової кислоти,

- спирти з або без антисептичних добавок, застосовувані головним чином як антисептики для шкіри,

- слабкі органічні кислоти як, наприклад, сорбінова кислота, бензойна кислота, молочна кислотна і саліцилова кислота,

- деякі фенольні сполуки як, наприклад, гексахлорфен, триклозан і Дибромол, і

- катіон-активні сполуки як, наприклад, 0,05-0,5% бензалконій, 0,5-4% хлоргексидин, розчин 0,1-2% октенідину.

Бактерицидні антибіотики вбивають бактерії; бактериостатичні антибіотики тільки сповільнюють їх ріст або розмноження. Пеніцилін є бактерицидом, також як і цефалоспорины. Аміноглікозидні антибіотики можуть діяти як бактерициди (руйнуючи прекурсор клітинної стінки, що приводить до лізису) або бактериостатично (зв'язуючись з 30s рибосомальною субодиницею і зменшуючи точність трансляції, що веде до некоректного протеїнового синтезу). Інші бактерицидні антибіотики згідно з даним винаходом включають фторхінолони, нітрофурані, ванкоміцин, монобактами, котримоксазол і метронідазол. Переважними агентами є агенти з системним або частково системним способом дії, таким як, наприклад, азоксистробін.

Особливо переважні біоциди належать до груп гербіцидів, інсектицидів, фунгіцидів, акарицидів і промоторів росту рослин, зокрема, що проявляють системну або напівсистемну дію і/або що мають розчинність у воді менше 600 м.ч.. Особливо переважними є гліфосат, глюфосинат, їх солі і похідні.

## Масляні компоненти

В ряді випадків перевага надається масляним компонентам (необов'язковий компонент с) для біоцидних композицій для того щоб підтримати емульгуювальну силу продуктів. Придатними продуктами є спирти Гуербета на основі жирних спиртів, що мають 6-18, переважно 8-10, атомів вуглецю, естери лінійних  $C_6$ - $C_{22}$ -жирних кислот з лінійними або розгалуженими  $C_6$ - $C_{22}$ -жирними спиртами або естери розгалужених  $C_6$ - $C_{13}$ -карбонових кислот з лінійними або розгалуженими  $C_6$ - $C_{22}$ -жирними спиртами, такі як, наприклад, міристил міристан, міристил пальмітан, міристил стеарат, міристил ізостеарат, міристил олеат, міристил бехенат, міристил ерукат, цетил міристан, цетил пальмітан, цетил стеарат, цетил ізостеарат, цетил олеат, цетил бехенат, цетил ерукат, стеарил міристан, стеарил пальмітан, стеарил стеарат, стеарил ізостеарат, стеарил олеат, стеарил бехенат, стеарил ерукат, ізостеарил міристан, ізостеарил пальмітан, ізостеарил стеарат, ізостеарил ізостеарат, ізостеарил олеат, ізостеарил бехенат, ізостеарил олеат, олеїл міристан, олеїл пальмітан, олеїл стеарат, олеїл ізостеарат, олеїл олеат, олеїл бехенат, олеїл ерукат, бехеніл міристан, бехеніл пальмітан, бехеніл стеарат, бехеніл ізостеарат, бехеніл олеат, бехеніл бехенат, бехеніл ерукат, еруцил міристан, еруцил пальмітан, еруцил стеарат, еруцил ізостеарат, еруцил олеат, еруцил бехенат і еруцил ерукат. Також придатними є естери лінійних  $C_6$ - $C_{22}$ -жирних кислот з розгалуженими спиртами, зокрема 2-етилгексанол, естери  $C_{18}$ - $C_{38}$ -алкілгідроксикарбонових кислот з лінійними або розгалуженими  $C_6$ - $C_{22}$ -жирними спиртами, зокрема, діоктил малат, естери лінійних і/або розгалужених жирних кислот з багатоатомними спиртами (такі як, наприклад, пропіленгліколь, димердіол або триметріол) і/або спиртами Гуербета, тригліцериди на основі  $C_6$ - $C_{10}$ -жирних кислот, рідкі суміші моно-/ди-/тригліцериду на основі  $C_6$ - $C_{18}$ -жирних кислот, естери  $C_6$ - $C_{22}$ -жирних спиртів і/або спиртів Гуербета з ароматичними карбоновими кислотами, зокрема бензойною кислотою, естери  $C_2$ - $C_{12}$ -дикарбонових кислот з лінійними або розгалуженими спиртами, що мають 1-22 атомів вуглецю (Cetiol® B), або поліолами, що мають 2-10 атомів вуглецю і 2-6 гідроксигруп, рослинні олії, розгалужені первинні спирти, заміщені циклогексани, карбонати лінійних і розгалужених  $C_6$ - $C_{22}$ -жирних спиртів, такі як, наприклад, дикаприлкарбонат (Cetiol® CC), карбонати Гуербета, на основі жирних спиртів, що мають 6-18, переважно 8-10, атомів вуглецю, естери бензойної кислоти з лінійними і/або розгалуженими  $C_6$ - $C_{22}$ -спиртами (наприклад, Cetiol® AB), лінійні або розгалужені, симетричні або асиметричні діалкілові етери, що мають 6-22 атомів вуглецю на алкіліну групу, такі як, наприклад, дикаприлловий етер (Cetiol® OE), кільце-розкриваючі продукти епоксидованих естерів жирної кислоти з поліолами, силіконові олії (циклометикони, силіконметикони, і т.і.), аліфатичні або нафтенові вуглеводні, такі як, наприклад, сквалан, сквален або діалкілциклогексани і/або мінеральні олії. Переважними масляними компонентами/співрозчинниками є естер, переважно адіпати (Cetiol® B, Agnique диМЕ 6), метилові естери рослинних олій (Agnique® ME 18RD-F, Agnique® ME 12C-F), алкілові естери (Agnique® Ae 3-2EH), всі продукти доступні на ринку від Когніс ГмбХ.

## Емульгатори

В ряді випадків перевага до біоцидної композиції додаються емульгатори (необов'язковий компонент d) для того щоб підтримати стабільність продуктів. Перша переважна група емульгаторів охоплює неіонні поверхнево-активні речовини, такі як, наприклад:

- продукти приєднання 2-30 моль етиленоксиду і/або 0-5 моль пропіленоксиду до лінійних  $C_{8-22}$  жирних спиртів, до  $C_{12-22}$  жирних кислот і до алкілфенолів, що містять 8-15 атомів вуглецю в алкілній групі;

- моноестери і діестери  $C_{12/18}$  жирних кислот, що є продуктами приєднання 1-30 моль етиленоксиду до гліцерину;

- моно- і діестери гліцерину і моно- і діестери сорбіту з насиченими і ненасиченими жирними кислотами, що містять 6-22 атомів вуглецю і їх продукти приєднання етиленоксиду;

- продукти приєднання 15-60 моль етиленоксиду до касторової олії і/або гідрованої касторової олії;

- поліолові естери і, зокрема, полігліцеринові естери, такі як, наприклад, полігліцеринполірицинолеат, полігліцерин полі-12-гідроксистеарат або полігліцерину димерат ізостеарат. Суміші сполук з декількох з цих класів також є придатними;

- продукти приєднання 2-15 моль етиленоксиду до касторової олії і/або гідрованої касторової олії;

- часткові естери на основі лінійних, розгалужених, ненасичених або насичених  $C_{6/22}$  жирних кислот, рицинолеїнової кислоти і 12-гідроксистеаринової кислоти і гліцерину, полігліцерину, пентаеритритолу, дипентаеритритолу, цукрових спиртів (наприклад, сорбіту), алкілглікозидів (наприклад, метилглюкозид, бутилглюкозид, лаурилглюкозид) і поліглюкозидів (наприклад, целюлоза);

- алкоксильовані продукти естерів сахарози;
- моно-, ди- і триалкілфосфати і моно-, ди- і/або три-PEG-алкілфосфати і їх солі;
- спирти шерстяного воску;
- співполімери полісилоксану/поліалкілполіетеру і відповідні похідні;

5 - змішані естери пентаеритритолу, жирних кислот, лимонної кислоти і жирного спирту і/або змішані естери C<sub>6-22</sub> жирних кислот, метилглюкози і поліолів, переважно гліцерину або полігліцерину,

- поліалкіленгліколі і
- гліцеринкарбонат.

10 Продукти приєднання етиленоксиду і/або пропіленоксиду до жирних спиртів, жирних кислот, алкілфенолі, моно- і діестери гліцерину і моно- і діестери жирних кислот і сорбіту або до касторової олії є відомими комерційно доступними продуктами. Вони є гомологічними сумішами, в яких середній ступінь алкоксильовання відповідає співвідношенню між кількостями етиленоксиду і/або пропіленоксиду і субстрату з яким проводилась реакція приєднання.

15 Моноестери і діестери C<sub>12/18</sub> жирної кислоти, що є продуктами приєднання етиленоксиду до гліцерину, відомі як підсилювачі ліпідного шару для косметичних рецептур. Переважний емульгатор описаний більш детально далі:

#### Часткові гліцериди

20 Типовими прикладами придатних часткових гліцеридів є гідроксистеаринової кислоти моногліцерид, гідроксистеаринової кислоти дигліцерид, ізостеаринової кислоти моногліцерид, ізостеаринової кислоти дигліцерид, олеїнової кислоти моногліцерид, олеїнової кислоти дигліцерид, рицинолеїнової кислоти моногліцерид, рицинолеїнової кислоти дигліцерид, лінолеїнової кислоти моногліцерид, лінолеїнової кислоти дигліцерид, ліноленової кислоти моногліцерид, ліноленової кислоти дигліцерид, ерукової кислоти моногліцерид, ерукової

25 кислоти дигліцерид, винної кислоти моногліцерид, винної кислоти дигліцерид, лимонної кислоти моногліцерид, лимонної кислоти дигліцерид, яблучної кислоти моногліцерид, яблучної кислоти дигліцерид і їх технічні суміші, які можуть же містити малі кількості тригліцериду з способу одержання. Також придатними є продукти приєднання 1-30, і переважно 5-10, моль етиленоксиду до згаданих часткових гліцеридів.

30 Естери сорбіту

Придатними естерами сорбіту є сорбіту моноізоостеарат, сорбіту сесквіізоостеарат, сорбіту діізоостеарат, сорбіту тріізоостеарат, сорбіту моноолеат, сорбіту сесквіолеат, сорбіту диолеат, сорбіту триолеат, сорбіту моноерукат, сорбіту сесквіерукат, сорбіту диерукат, сорбіту триерукат, сорбіту монорицинолеат, сорбіту сесквірицинолеат, сорбіту дирицинолеат, сорбіту

35 трірицинолеат, сорбіту моногідроксистеарат, сорбіту сесквігідроксистеарат, сорбіту дигідроксистеарат, сорбіту трігідроксистеарат, сорбіту монотартрат, сорбіту сесквітартрат, сорбіту дитартрат, сорбіту тритартрат, сорбіту моноцитрат, сорбіту сесквіцитрат, сорбіту дицитрат, сорбіту трицитрат, сорбіту мономалеат, сорбіту сесквімалеат, сорбіт дималеат, сорбіт трималеат і їх технічні суміші. Також придатними є продукти приєднання 1-30, і переважно 5-10, моль етиленоксиду до згаданих естерів сорбіту.

#### Полігліцеринові естери

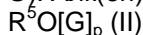
Типовими прикладами придатних естерів полігліцерину є Полігліцерил-2 диполігідроксистеарат (Dehymuls<sup>®</sup> PGPH), Полігліцерин-3-Діізоостеарат (Lameform<sup>®</sup> TGI), Полігліцерил-4 Ізоостеарат (Isolan<sup>®</sup> GI 34), Полігліцерил-3 Олеат, діізоостеароїл Полігліцерил-3

45 Діізоостеарат (Isolan<sup>®</sup> PDI), Полігліцерил-3 Метилглюкоза дистеарат (Tego Care<sup>®</sup> 450), Полігліцерил-3 бджолиний віск (Cera Bellina<sup>®</sup>), Полігліцерил-4 Капрат (Полігліцерин Капрат T2010/90), Полігліцерил-3 Цетиловий етер (Chimexane<sup>®</sup> NL), Полігліцерил-3 дистеарат (Cremophor<sup>®</sup> GS 32) і Полігліцерил Полірицинолеат (Admul<sup>®</sup> WOL 1403), Полігліцерил димерат Ізоостеарат і їх суміші. Прикладами інших придатних поліолестерів є моно-, ди- і тріестери триметилпропану або пентаеритритолу з лауриною кислотою, кокожирною кислотою, талловою жирною кислотою, пальмітиною кислотою, стеариною кислотою, олеїною кислотою, бегеновою кислотою і т.і., що необов'язково реагують з 1-30 моль етиленоксиду.

#### Алк(ен)іололігглікозиди

Алкіл або алкеніл олігоглікозиди також являють переважні емульгатори, що можуть

55 походити від альдоз або кетоз, що містять 5 або 6 атомів вуглецю, переважно глюкози. Відповідно, переважними алкіл і/або алкенілолігоглікозидами є алкіл або алкенілолігглюкозиди. Ці матеріали також відомі під загальною назвою "алкілполіглікозиди" (APG). Алк(ен)іололігглікозиди згідно з винаходом відповідають формулі (II):



60 де R<sup>5</sup> є алкіл або алкеніл, що має від 6 до 22 атомів вуглецю, G є цукровий залишок, що має

5 або 6 атомів вуглецю і  $r$  є числом від 1 до 10. Індекс  $r$  в загальній формулі (II) означає ступінь олігомеризації (DP ступінь), тобто, розподілення моно- і олігоглікозидів, і є числом від 1 до 10. В той час як  $r$  в даній сполуці повинен завжди бути цілим числом і, головним чином, може приймати значення 1-6, значення  $r$  для деяких алкілолігоглікозидів визначається аналітично шляхом розрахунку кількості, яка є звичайно дробом. Переважно використовуються алк(ен)ілолігоглікозиди, що мають середній ступінь олігомеризації  $r$  від 1,1 до 3,0. Алк(ен)ілолігоглікозиди, що мають ступінь олігомеризації нижче 1,7 і, більш особливо, між 1,2 і 1,4, є переважними з точки зору застосування. Алкіл або алкеніл  $R^5$  може походити від первинних спиртів, що містять 4-22 і переважно 8-16 атомів вуглецю. Типовими прикладами є бутанол, капроновий спирт, каприловий спирт, каприновий спирт, ундециловий спирт, лауриловий спирт, міристиловий спирт, цетиловий спирт, пальмітолеїловий спирт, стеариловий спирт, ізостеариловий спирт, олеїловий спирт, елаїдиловий спирт, петроселініловий спирт, арахіловий спирт, гадолеїловий спирт, бехеніловий спирт, еруциловий спирт і їх технічні суміші, такі як одержані, наприклад, при гідруванні технічних метилових естерів жирних кислот або при гідруванні альдегідів з оксосинтезу Роелена. Алкілолігоглюкозиди на основі гідрованих спирту  $C_8-C_{16}$  кокосової олії переважно мають DP від 1 до 3. Також придатними є алкоксильовані продукти алкілолігоглюкозидів, наприклад, адукти 1-10 моль етиленоксиду і/або 1-5 моль пропіленоксиду з  $C_8-C_{10}$  або  $C_{12}-C_{18}$  алкілолігоглюкозидом, що має DP між 1,2 і 1,4.

#### Змішані емульгатори

Типовими аніонними емульгаторами є аліфатичні  $C_{12-22}$  жирні кислоти, такі як пальмітинова кислота, стеаринова кислота або бегенова кислота, наприклад, і  $C_{12-22}$  дикарбонові кислоти, такі як азелаїнова кислота або себацінова кислота, наприклад. Іншими придатними емульгаторами є цвітеріонні поверхнево-активні речовини. Цвітеріонними поверхнево-активними речовинами є поверхнево-активні сполуки, які містять принаймні одну четвертинну амонійну групу і принаймні одну карбоксильну і одну сульфонову групу в молекулі. Особливо придатними цвітеріонними поверхнево-активними речовинами є так звані бетаїни, такі як N-алкіл-N,N-диметиламонійгліцинати, наприклад кокоалкілдиметиламонійгліцинат, N-ациламінопропіл-N,N-диметиламонійгліцинати, наприклад, кокоациламінопропілдиметиламонійгліцинат і 2-алкіл-3-карбоксиметил-3-гідроксиетилімідазоліни, що містять 8-18 атомів вуглецю в алкільній або ацильній групі і кокоациламіноетилгідроксиетилкарбоксиметилгліцинат. Амідне похідне жирної кислоти відоме під CTFA назвою Кокамідопропілбетаїн є особливо переважним. Амфолітичні поверхнево-активні речовини також є придатними емульгаторами. Амфолітичні поверхнево-активні речовини є поверхнево-активними сполуками які, на додаток до  $C_{8/18}$  алкільної або ацильної групи, містять принаймні одну вільну аміногрупу і принаймні одну  $-COOH-$  або  $-SO_3H-$  групу в молекулі і яка здатна утворювати інертні солі. Прикладами придатних амфолітичних поверхнево-активних речовин є N-алкілгліцини, N-алкілпропіонові кислоти, N-алкіламіномасляні кислоти, N-алкілімінодипропіонові кислоти, N-гідроксиетил-N-алкіламінопропілгліцини, N-алкілтаурини, N-алкілсаркозини, 2-алкіламінопропіонові кислоти і алкіламінооцтові кислоти, що містять приблизно 8-18 атомів вуглецю в алкільній групі. Особливо переважними амфолітичними поверхнево-активними речовинами є N-кокоалкіламінопропіонат, кокоациламіноетиламінопропіонат і  $C_{12/18}$  ацилсаркозин.

#### Розчинники

Придатними розчинниками є вода і поліоли, такі як гліцерин, етиленгліколь або пропіленгліколь, переважно менш полярні розчинники, такі як 1-метилпіролідин-2-он (NMP), диметилсульфоксид (DMSO), карбонати, такі як діетилкарбонат, естери, наприклад, 2-етилгексиллактат, кетони, такі як циклогексанон, більш переважно неполярні розчинники, такі як диметиламіди жирних кислот, інші аміди, наприклад, N,N-диметилформамід, ксилен або комерційні дистилати, такі як Solvesso 100, 150, або 200.

#### Рецептури

Придатними рецептурами є рідкі і тверді рецептури, наприклад, SL і WG, відповідно (дивись Pesticide Manual, ibid., p. 1231 для детальної інформації про типи рецептур), переважно ті, що містять неполярну фазу, наприклад, EW, SE, OD, більш переважно EC і SC.

#### Агрономічні композиції

Типово, агрономічні композиції, що охоплюються представленим винаходом, містять

(а) приблизно 0,1-50, переважно приблизно 1-30 і більш переважно 5-30 мас.% продуктів алкоксильовання загальної формули (I),

(б) приблизно 20 – 99,9, переважно приблизно 30-80 і більш переважно 40-60 мас.% біоцидів,

(с) від 0 до приблизно 20, переважно приблизно 1-10 мас.% масляних компонентів,

(д) від 0 до приблизно 10, переважно приблизно 1-5 мас.% емульгаторів, і

(е) від 0 до приблизно 50, переважно приблизно 5-35 мас.% розчинників за умови, що загальна кількість становить 100 мас.%.

Промислове застосування

Інше втілення представленого винаходу стосується способу обробки рослин, в якому заявлену раніше композицію розпилюють на рослини або на оточуюче середовище рослин або, в альтернативі, способу обробки насіння, в якому заявлену раніше композицію використовують для нанесення покриття на насіння, який характеризується тим, що біоцидом є інсектицид, акарицид, фунгіцид, нематодцид або родентицид.

Додаткові втілення представленого винаходу стосуються застосування продуктів алкоксилування загальної формули (I)

- як невід'ємної добавки або ад'юванта тобто, частини концентрату, що розводиться водою перед нанесенням на цільову культуру, або

- як танкового примішуваного ад'юванту або добавки, тобто, окремої добавки пестицидної рецептури до танкового розчину, або

- вони також можуть продаватись на ринку як готові до застосування розчини.

Приклади

Дослідження в теплиці

Приклади 1-5, Порівняльні приклади C1-C17

Опус SC125 (епоксиконазол) досліджували на контрольній борошністій росі ячменю (BPM) в зіцлюючому дослідженні в теплиці, Амістар SC 250 (азоксистробін) в захисному дослідженні. В кожному випадку, ячмень вирощували у горщиках протягом трьох тижнів.

Зіцлююче дослідження з використанням Опус:

Наносили на листя борошністу росу (*Blumeria graminis* f. sp. *hordei*) за 2 дні до нанесення Опус в дослідженні зіцлюючої дії. Із стебла вирізали сегменти листя довжиною 10 см використовуючи криючий лист (F) і другий лист (F-1). Всього, 15 листків з кожної поміщали на бензімідазольний агар. Концентрація Опус при нанесенні на листя була 10 г/га. Проводили оцінку через 14 днів після обробки (14 DAT) для визначення ефективності проти борошністої роси, підраховуючи кількість пустул роси на листя довжиною 7 см.

Захисне дослідження з використанням Амістар:

На 5 г після обробки, вирізали фрагменти листя довжиною 7 см із стебла. 13 листків з F і F-1 листків поміщали на агар. Після інокулювання, інкубували протягом 10 д.

Всі продукти алкоксилування тестували в кількості 50 мл/га. Як вихідні матеріали використовували два різні за якістю олеїлові спирти: олеїловий спирт, що має йодне число (IV) 55 (що містить приблизно 40 мас.% насичених молекул) і олеїловий спирт, що має йодне число 95 (що містить приблизно 5 мас.% насичених молекул). Результати відображені в наступних Таблицях 1 і 2. Приклади 1-5 ілюструють винахід, приклади C1-C17 показують порівняння.

Таблиця 1

Зіцлююча дія продуктів алкоксилування з Опус SC 125 на контроль BPM

Приклад	Додатки	Коефіцієнт інфікування борошністою росю [%]
Контроль	Відсутні	50
1	Олеїл+20ЕО+ацетат (IV = 55)	23
2	Олеїл+20ЕО+ацетат (IV = 95)	41
C1	Олеїл+2ЕО (IV = 55)	46
C2	Олеїл+5ЕО (IV = 55)	43
C3	Олеїл+20ЕО (IV = 55)	39
C4	Олеїл+3ЕО (IV = 95)	48
C5	Олеїл+5ЕО (IV = 95)	48
C6	Олеїл+10ЕО (IV = 95)	46
C7	Олеїл+10ЕО+бутил (IV = 95)	43
C8	Олеїл+4ЕО+16РО (IV = 95)	48
C9	Олеїл+20ЕО+бутил (IV = 95)	45
C10	Олеїл+20ЕО+метил (IV = 95)	52

Таблиця 1 дає найнижчий коефіцієнт інфікування борошністою росю ячменя в прикладі 1, тобто, продуктів згідно з представленим винаходом.

Таблиця 2

Захисна дія продуктів алкоксилування з Амістар SC 250 на контроль ВРМ

Приклад	Добавки	Коефіцієнт інфікування борошністою росю [%]
Контроль	Відсутні	40
3	Олеїл+20ЕО+ацетат (IV = 55)	5
4	Олеїл+20ЕО+ацетат (IV = 95)	21
5	Олеїл+20ЕО+1ВО (IV = 95)	17
C11	Олеїл+2ЕО (IV = 55)	35
C12	Олеїл+5ЕО (IV = 55)	24
C13	Олеїл+20ЕО (IV = 55)	30
C14	Олеїл+3ЕО (IV = 95)	35
C15	Олеїл+10ЕО+бутил (IV = 95)	40
C16	Олеїл+4ЕО+16РО (IV = 95)	24
C17	Олеїл+20ЕО+бутил (IV = 95)	25

Таблиця 2 дає найнижчий коефіцієнт інфікування борошністою росю ячменя в прикладах 3-5, тобто, продуктів згідно з представленим винаходом.

Поверхневий натяг

5 Приклади 6-8, Порівняльні приклади C18-C22

Визначення "квазістатичний": Статичний або рівноважний поверхневий натяг на межі повітря-рідини можна визначити за допомогою кільця Ду Ноуї, планшета Вілхелмі і т.і.. Коли він підходить до вимірювання полімерів, побічні продукти з низькою молекулярною масою можуть викликати агломерацію на поверхні і призводити до дефективного дуже низького поверхневого натягу. Для усунення таких проблем, використовуючи динамічний спосіб, але частота зменшується до 0,1 Гц або менше, таким чином спостерігаються умови рівноваги. Потенціал піни тестували використовуючи тестет піни R-2000SITA, доступний від SITA Messtechnik GmbH, Gostritzer Str. 61-63, 01217 Dresden, Germany, з концентрацією у воді 0,1% CIPAC вода D. Динамічний повенрхневий натяг визначаали використовуючи Krüss Bubble Pressure Tensiometer BP2, доступний від Krüss GmbH, Borsteler Chaussee 85-99, 22453 Hamburg, Germany, при частоті бульбашок 0,1 Гц, при 20 °C, і клнцентпцаії у воді 0,25%. Кути контакту досліджували при 0,25% на Парафілм використовуючи Krüss DSA 100. Результати зведені в Таблиці 3.

Таблиця 3

Потенціал піни, кут контакту і поверхневий натяг

Приклад	Добавки	Висота піни через 1 хв [см]	Кут контакту [° на Парафілм]	Поверхневий натяг [мН/м]
Контроль	Відсутні	-		73
5	Олеїл+10ЕО+ацетат (IV = 95)	150	58	39
6	Олеїл+20ЕО+ацетат (IV = 55)	-	70	44
7	Олеїл+20ЕО+ацетат (IV = 95)	120	76	44
9	Олеїл+20ЕО+1ВО (IV = 95)	160	73	44
C18	Олеїл+5ЕО (IV = 55)	190	71	51
C19	Олеїл+20ЕО (IV = 95)	170	75	44
C20	Олеїл+10ЕО+бутил (IV = 95)	93	-	34
C21	Олеїл+4ЕО+16РО (IV = 95)	-	67	41
C22	Олеїл+20ЕО+бутил (IV = 95)	160	69	39

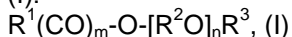
Порівнявши з прикладом С19, який відноситься до стандартного, потенціал піни в межах ряду гомологів можна змінити кепуванням кінцевої термінальної гідроксигрупи: Додавання бутильної кінцевої групи або використання бутіленоксиду як термінальної групи трохи зменшує піну, однак, більше зменшення спостерігається з ацильною кінцевою групою (приклад 7). В межах ряду гомологів, тобто, всі олеїлові спирти з 20 ЕО і IV=95, кеповані бутилом продукти С20 і С22 дають менший поверхневий натяг, тобто, нижче 40 мН/м. Зрозуміло, нижчий кут контакту спостерігався в прикладі 5. Встановлено, що приклад 6 співставимий з С21 і С22.

#### Висновок

Біологічні тести були призначені для встановлення відмінності між двома способами дії, тобто, захисна дія з використанням Амистару (азоксистробін) і зцілююча дія з використанням Опус (епоксиконазол). Оскільки Олеїл+20ЕО+ацетат (IV = 55) дає в обох тестах найліпше покращення фунгіцидних властивостей, він показує якими різнобічними є продукти представленого винаходу. В обох випадках, змочування субстрату, наприклад, листя, є особливо важливим. Неочікувано, продукти кеповані ацетилом мають низькі кути контакту. Для доброго просочення, низький квазістатичний поверхневий натяг є добрим показником. В цьому відношенні, продукти представленого винаходу не мають особливих властивостей. Тим не менше, фахівець в цій галузі не повинен очікувати надзвичайної біологічної поведінки враховуючи кути контакту і поверхневий натяг. На додаток, кепування ацильними групами зменшує потенціал піни порівняно з попередником, тобто, що має термінальну гідроксигрупу.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Агрохімічні композиції, що містять біоциди та продукти алкоксилування загальної формули (I):



де

$R^1$  є лінійний або розгалужений, ненасичений, необов'язково гідрокси-модифікований вуглеводневий радикал, що містить від 8 до 22 атомів вуглецю,

$R^2$  означає етилен, пропілен або бутилен, або їх суміші,

$R^3$  означає водень або ацильну групу, що містить від 1 до 8 атомів вуглецю,

$m$  є 0 або 1,

$n$  означає ціле число в інтервалі від 3 до 100,

за умови, що

у випадку, коли  $R^3$  означає ацильну групу,  $R^2$  є етилен, пропілен або їх суміші, і

у випадку, коли  $R^3$  означає водень,  $R^2$  є етилен, пропілен, бутилен або їх суміші, за умови, що термінальна група означає бутіленоксид.

2. Композиції за п. 1, які **відрізняються** тим, що  $R^1$  означає олеїловий радикал і  $m$  є нулем.

3. Композиції за п. 1 або 2, які **відрізняються** тим, що  $R^3$  означає ацильну групу, що має 2, 3 або 8 атомів вуглецю.

4. Композиції за будь-яким з попередніх пп. 1-3, які **відрізняються** тим, що  $n$  означає ціле число від 5 до 30.

5. Композиції за будь-яким з попередніх пп. 1-4, які **відрізняються** тим, що містять біоциди, вибрані з групи, що містить гербіциди, інсектициди, фунгіциди, мітициди і промотори росту рослин.

6. Композиції за будь-яким з попередніх пп. 1-5, які **відрізняються** тим, що містять біоциди, вибрані з тих, що мають системну або напівсистемну дію.

7. Композиції за будь-яким з попередніх пп. 1-6, які **відрізняються** тим, що містять біоциди, які мають розчинність у воді менше ніж 600 мг/л.

8. Композиції за будь-яким з попередніх пп. 1-7, які **відрізняються** тим, що вони містять:

(a) 0,1-50 мас. % продуктів алкоксилування загальної формули (I),

(b) 20-99,9 мас. % біоцидів,

(c) 0-20 мас. % масляних компонентів,

(d) 0-10 мас. % емульгаторів, і

(e) 0-50 мас. % розчинників,

за умови, що загальна кількість становить 100 мас. %.

9. Спосіб обробки рослин, в якому композицію за будь-яким з попередніх пп. 1-8 розпилюють на рослини або на найближче оточення рослин.

10. Спосіб обробки насіння, в якому композицію за будь-яким з попередніх пп. 1-8 використовують для нанесення покриття на насіння, який **відрізняється** тим, що згаданий

біоцид вибирають з групи, яка містить інсектициди, мітициди, фунгіциди, нематоциди і родентициди.

11. Застосування продуктів алкоксилювання за п. 1 як ад'ювантів або добавок до бакових сумішей при одержанні агрономічних композицій.

5

---

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

---

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