



УКРАЇНА

(19) UA (11) 95269 (13) C2

(51) МПК (2011.01)
A01N 25/28 (2006.01)
A01N 25/04 (2006.01)
A01N 51/00
A01P 7/04 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) АГРОХІМІЧНИЙ ПРОДУКТ, ЩО ВКЛЮЧАЄ МІКРОКАПСУЛИ, СПОСІБ ОТРИМАННЯ АГРОХІМІЧНОГО ПРОДУКТУ ТА ЗАСТОСУВАННЯ АГРОХІМІЧНОГО ПРОДУКТУ

1

2

(21) а200809515
(22) 22.12.2006
(24) 25.07.2011
(86) PCT/GB2006/004902, 22.12.2006
(31) 0526416.3
(32) 23.12.2005
(33) GB
(46) 25.07.2011, Бюл.№ 14, 2011 р.
(72) МАЛКВІН ПАТРИК ДЖОЗЕФ, GB, УОЛЛЕР ЕНН, GB, ШИРЛІ ІАН МАЛКОЛЬМ, GB, ШАВАН МІШЕЛЬ, GB
(73) СІНДЖЕНТА ЛІМІТЕД, GB
(56) WO, 9727939, A1, 07.08.1997
WO, 0048465, A1, 24.08.2000
WO, 9508322, A1, 30.03.1995
US, 20030119675, A1, 26.06.2003
(57) 1. Агрохімічний продукт, що включає мікрокапсули, які містять
(a) полімерну оболонку і
(b) серцевину, що включає агрохімічний препарат, який має температуру плавлення, яка вище або дорівнює 25 °С, який відрізняється тим, що агрохімічний препарат диспергований як тверда речовина в гідрофобному матеріалі, який має температуру плавлення, яка вище або дорівнює 25 °С, але який не виявляє температури склування.
2. Агрохімічний продукт за п. 1, в якому агрохімічний препарат має розчинність у воді в діапазоні від 0,1 до 100 г/л при температурі 20 °С.
3. Агрохімічний продукт за п. 2, в якому агрохімічний препарат являє собою неонікотиніодний інсектицид.
4. Агрохімічний продукт за п. 3, в якому агрохімічний препарат являє собою ацетаміпрід, клотіанідин, імідаклопрід, тіаклопрід або тіаметоксам.
5. Агрохімічний продукт за п. 4, в якому агрохімічний препарат являє собою тіаметоксам.
6. Агрохімічний продукт за будь-яким з пп. 1-5, в якому мікрокапсули дисперговані у водній фазі.
7. Агрохімічний продукт за будь-яким з пп. 1-5, в якому продукт являє собою сухий продукт.
8. Агрохімічний продукт за п. 7, в якому сухий продукт є гранульованим.

9. Агрохімічний продукт за п. 7 або 8, в якому сухий продукт є диспергованим у воді.
10. Агрохімічний продукт за п. 6, в якому водна фаза включає агрохімічний препарат.
11. Агрохімічний продукт за п. 10, в якому агрохімічний препарат у водній фазі має розчинність у воді в діапазоні від 0,1 до 100 г/л при температурі 20 °С.
12. Агрохімічний продукт за п. 11, в якому агрохімічний препарат у водній фазі являє собою неонікотиніодний інсектицид.
13. Агрохімічний продукт за п. 12, в якому агрохімічний препарат у водній фазі являє собою ацетаміпрід, клотіанідин, імідаклопрід, тіаклопрід або тіаметоксам.
14. Агрохімічний продукт за п. 13, в якому агрохімічний препарат у водній фазі являє собою тіаметоксам.
15. Агрохімічний продукт за будь-яким з попередніх пунктів, в якому серцевина також включає рідину, що не змішується з водою.
16. Агрохімічний продукт за будь-яким з попередніх пунктів, в якому гідрофобний матеріал являє собою віск.
17. Агрохімічний продукт за будь-яким з попередніх пунктів, в якому серцевина є повністю або частково твердою.
18. Агрохімічний продукт за будь-яким з попередніх пунктів, в якому серцевина є частково твердою.
19. Агрохімічний продукт за будь-яким з попередніх пунктів, в якому полімерна оболонка являє собою полімер, який являє собою полісечовину, поліамід або поліуретан, або являє собою суміш двох або більше з цих полімерів.
20. Агрохімічний продукт за п. 19, в якому полімерна оболонка являє собою полісечовину.
21. Спосіб отримання агрохімічного продукту за будь-яким з пп. 1-20, що включає стадії
(i) розплавлення гідрофобного матеріалу з утворенням гідрофобної рідини,
(ii) диспергування агрохімічного препарату в гідрофобній рідині,

(19) UA (11) 95269 (13) C2

- (iii) емульгування гідрофобної рідини у водній фазі;
 (iv) ініціювання реакції полімеризації на поверхні розділення фаз, що протікає на поверхні розділу фаз між гідрофобною рідиною і водною фазою, для отримання капсульної суспензії.
 22. Спосіб за п. 21, який додатково включає стадію охолодження емульсії, одержаної на стадії (iii).
 23. Спосіб за п. 21, який додатково включає стадію необов'язкового самовільного або примусового охолодження капсульної суспензії, одержаної на стадії (iv).
 24. Спосіб за п. 21, який включає стадію швидкого охолодження емульсії до температури нижче температури плавлення гідрофобного матеріалу.
 25. Спосіб за п. 21 або 24, в якому на стадії (iv) для ініціювання реакції полімеризації на поверхні роз-

ділення фаз додатково вводять ізоціанат через водну фазу.

26. Застосування агрохімічного продукту за будь-яким з пп. 1-20 для боротьби з сільськогосподарськими шкідниками або їх контролю.
 27. Застосування агрохімічного продукту за п. 26, в якому шкідник являє собою терміт.
 28. Застосування агрохімічного продукту за будь-яким з пп. 1-20 для контролю швидкості виділення агрохімічного препарату.
 29. Застосування агрохімічного продукту за будь-яким з пп. 1-20 для скорочення кількості агрохімічного препарату, який вимивається через ґрунт.
 30. Застосування агрохімічного продукту за будь-яким з пп. 1-20 в обробці насіння.
 31. Застосування агрохімічного продукту за будь-яким з пп. 1-20 для забезпечення захисту матеріалів.

Цей винахід стосується нових мікрокапсул, які включають біологічно активну сполуку, і способу отримання і застосування таких мікрокапсул. Зокрема, він стосується продукту, що включає мікрокапсули, які самі включають

(a) полімерну оболонку; і

(b) серцевину, яка включає агрохімічний препарат, який має температуру плавлення вище за 25 °C, який відрізняється тим, що агрохімічний препарат диспергований як тверда речовина в гідрофобному матеріалі, який має температуру плавлення вище ніж або рівну 25 °C, але який не має температури склування.

Мікрокапсульна технологія існує вже декілька років. Мікрокапсули мають різноманітне застосування, особливо для інкапсулювання барвників, чорнила, хімічних реагентів, фармацевтичних препаратів, смаково-ароматичних матеріалів, і більш конкретно, агрохімічних препаратів, тобто фунгіцидів, дезинфікуючих засобів, інсектицидів, гербіцидів і тому подібних.

Мікроінкапсульовані склади агрохімічних препаратів можуть мати широке коло застосування, як для захисту посівів, так і для збуту виробленої продукції, і можуть бути нанесені різними способами, такими як оприскуванням листя, внесенням в ґрунт і протравленням насіння. Такі композиції дозволяють і контролювати швидкість вивільнення агрохімічного препарату протягом бажаного періоду часу, і знаходять застосування для боротьби з бур'янами, грибами або комахами, як термітициди, залишковий аерозоль, засоби обробки дерну і протравлення насіння (серед інших).

У промисловому використанні агрохімічні продукти піддаються впливу цілого ряду чинників зовнішнього середовища, які забезпечують зниження ефективності дії складу, включаючи повені і вимивання з ґрунту (яке може вести до забруднення підземних вод), дощову погоду і вимивання з насіння; водорозчинні активні сполуки особливо чутливі до таких втрат.

Мікрокапсули згідно з цим винаходом застосовують для контролю швидкості виділення твердої водорозчинної біологічно активної сполуки, де біологічно активна сполука являє собою пестицид [агрохімічний препарат], і особливо придатні для контролю виділення в будь-яке середовище, де присутня вода, наприклад, вивільнення сполук з пестицидною активністю в ґрунт. Мікрокапсули навіть більш застосовують особливо для контролю вивільнення водорозчинних сполук з пестицидною активністю в ґрунт з високим вмістом вологи, зумовленим затяжним дощем або надмірним поливом. Подальша перевага полягає в тому, що такі продукти також можуть скорочувати кількість водорозчинного продукту, який вимивається затяжним дощем або поливом, для зниження рівнів вмісту в ґрунті.

Такі варіанти застосування можуть включати використання цих продуктів в захисті посівів для вживання інсектицидів на рослинних культурах, щоб збільшити ефективність дії продукту в ґрунті; застосування такого продукту для забезпечення характеристик довготривалого виділення для таких специфічних секторів ринку, як боротьба з термітами; застосування такого продукту для розширення періоду його дії на дерен, коли він поєднується разом з гранульованими добривами або наноситься безпосередньо на дерен за допомогою відповідного способу нанесення, і який потім зазнає впливу рясного поливу (як це звичайно застосовується на майданчиках для гри в гольф); застосування таких продуктів для захисту насіння, де вони наносяться перед висівом і комбінуються з відповідними інертними матеріалами для створення ефективного покриття на насінні; і застосування такого продукту для забезпечення більш тривалого залишкового відкладення, що зберігається, коли може бути потрібне довготривале міцне відкладення.

Декілька технологій отримання мікрокапсул є загальновідомими (наприклад, як в розділі 4 книги "Controlled Delivery of Crop Protection Agents", ви-

давництво Taylor and Francis, London, 1990). Одна з таких технологій, особливо придатна для інкапсулювання агрохімічних засобів, полягає в полімеризації на поверхні розділу фаз, в якій загалом формуються стінки мікрокапсул з полімерного матеріалу, що утворюється реакцією полімеризації, яка переважно має місце на поверхні розділу між двома фазами, звичайно водної фази і органічної фази, що не змішується з водою. Таким чином, вони можуть бути отримані з емульсії типу "вода-в-маслі" або, більш традиційно емульсії типу "масло-в-воді".

Мікрокапсули, які включають в органічній фазі суспензії твердих біологічно активних сполук в органічних розчинниках або рідкі біологічно активні сполуки, відомі в літературі (наприклад, як описано в патентних документах WO 95/13698, EP 0730406, US 5993842 і US 6015571, зміст яких приведений тут для зведення).

Способи мікроінкапсулювання водорозчинних біологічно активних сполук також відомі, але в таких біологічно активна сполука звичайно розчиняється у воді або розчиннику, що змішується з водою перед інкапсулюванням.

Було виявлено, що є можливість інкапсулювати тверді агрохімічні сполуки, які дисперговані в фазі, що по суті не змішується з водою, в якій агрохімічний препарат диспергований в гідрофобному матеріалі, який має температуру плавлення вище ніж або рівну 25 °C, але який не виявляє температури склування.

У нашій заявці, що одночасно знаходиться на розгляді (яка заявляє пріоритет тієї ж патентної заявки, як і ця заявка), один конкретний спосіб досягнення подібного результату в плані агрохімічного препарату, диспергованого в обмежуючій дифузії структурі, призначений для отримання щонайменше частково твердої матриці, в якій агрохімічний препарат зберігається більш ефективно. У цьому конкретному випадку (дисперсна) матриця формується полімеризацією на поверхні розділу фаз емульсії типу "масло-в-воді", в якій твердий водорозчинний біологічно активний матеріал диспергований всередині масла. Названа полімеризація, що проводиться згідно з цим винаходом на поверхні розділу фаз, несподівано має результатом утворення полімерної (дисперсної) матриці, яка швидше розподілена у всьому об'ємі мікрокапсул, ніж зосереджена на поверхні розділу фаз, як це відомо з рівня техніки.

Існує ряд проблем, які повинні бути подолані для успішного інкапсулювання суспензії твердих частинок всередині мікрокапсули, сформованої шляхом полімеризації на поверхні розділу фаз емульсії типу "масло-в-воді".

По-перше, повинна бути отримана стабільна суспензія твердої речовини в рідині, що по суті не змішується з водою. Якщо застосовуються диспергатори або поверхнево-активні речовини, вони не повинні перешкоджати будь-яким подальшим процесам диспергування, що використовуються в приготуванні мікрокапсул.

По-друге, суспензія повинна бути диспергована у воді для формування стабільних, добре розподілених крапельок. Для біологічно активних суб-

станцій є переважним мати дуже маленькі крапельки рідини, дисперговані у воді, щоб забезпечувати велику площу поверхні мікрокапсул, що отримуються. Для отримання дуже маленьких крапельок потрібні великі зсувні сили, які можуть спромогатися зруйнувати крапельки і/або виділити тверду речовину з суспензії. Для створення хорошої дисперсії і стабільних крапельок звичайно потрібні поверхнево-активні речовини.

По-третє, присутність однієї або більше поверхнево-активних речовин може зробити систему диспергованих крапельок нестабільною, і може мати місце явище звернення фаз, тобто вода формує маленькі крапельки всередині рідини, утворюючи емульсію типу "вода-в-маслі".

По-четверте, тверда речовина, суспендована в рідині, що не змішується з водою, схильна до переходу у водну фазу, особливо коли застосовуються емульгуючі поверхнево-активні речовини.

Три останніх з цих проблем навіть більш складні для інкапсулювання водорозчинних біологічно активних сполук, і було встановлено, що потрібні модифікації способів, описаних в патентних документах WO 95/13698, EP 0730406, US 5993842, US 6015571, US 2003/0119675 і JP 2000247821, для інкапсулювання суспензій нерозчинних у воді сполук.

Тепер виявлено, що є можливість отримувати мікрокапсули, які включають тверду водорозчинну біологічно активну сполуку, дисперговану в (дисперсній) матриці, яка є щонайменше частково твердою, і яка розподілена по всьому об'єму мікрокапсул. Більш того, було знайдено, що швидкість виділення біологічно активної сполуки може варіюватися в гранично широкому діапазоні; несподівано виявилось, що можливі дуже низькі швидкості виділення у водне середовище, незважаючи на розчинність сполуки у воді. Це забезпечує корисні переваги продуктів, що використовують таку технологію.

Один дуже придатний спосіб формування названих мікрокапсул являє собою полімеризацію на поверхні розділу фаз за допомогою емульсії типу «масло-в-воді»; несподівано це приводить до утворення полімерної (дисперсної) матриці, яка швидше розподілена у всьому об'ємі мікрокапсул, ніж зосереджена на поверхні розділу фаз, як це відомо з рівня техніки.

Мікрокапсули можуть бути отримані з використанням наступної методології:

Стадія 1 - приготування твердої водорозчинної біологічно активної сполуки із зменшенням розміром частинок, який досягається подрібненням. Придатний розмір частинок твердого матеріалу по показнику Volume Median Diameter [VMD] (усереднений діаметр по об'єму) становить 0,01-50 мкм; більш переважно нижня межа становить 0,5 мкм, і ще більш переважно нижня межа становить 1,0 мкм; більш переважно верхня межа становить 10 мкм, і ще більш переважно верхня межа становить 5 мкм.

Стадія 2 - суспендування твердої водорозчинної біологічно активної сполуки в рідині, що по суті не змішується з водою. Рідина переважно являє собою поганий розчинник для твердої речовини,

тобто, вона не розчиняє істотних кількостей твердої речовини.

Рідина переважно містить диспергатор, здатний підтримувати тверду речовину в рідині, але який не дозволяє твердій речовині витягуватися водою, при диспергуванні суспензії у воді. У доповнення, коли суспензія додається до води, диспергатор повинен перешкоджати зверненню фаз.

Альтернативно, методики стадій 1 і 2 можуть бути змінені шляхом виконання подрібнення для зменшення розміру частинок твердої водорозчинної біологічно активної сполуки після того, як сполука була суспендована в рідині, що по суті не змішується з водою (подрібнення в середовищі).

Стадія 3 - готується фізична дисперсія органічної фази у водному середовищі. Для отримання необхідної дисперсії органічна фаза додається у водну фазу при перемішуванні. Застосовуються відповідні диспергуючі засоби для диспергування органічної фази у водній фазі. Вибір способу і обладнання для диспергування залежить від необхідного розміру частинок в емульсії, що отримується (і кінцевому продукті). Один придатний засіб для диспергування типово являє собою ротор/статорне пристосування з високим зсувним навантаженням (таке як лабораторна машина Silverson™) для дрібних частинок (продуктів <10 мікрон по показнику VMD (усереднений діаметр по об'єму)), але можуть бути використані і інші засоби, такі як дисольвери Cowles™, прості змішувальні пристрої для більш великих розмірів частинок і навіть обладнання для гомогенізування при високому тиску. Вибір такого обладнання знаходиться в межах компетенції фахівця, що працює в цій галузі технології. Придатний засіб може бути будь-яким пристроєм з високим зсувним навантаженням, щоб отримати крапельки (і відповідні мікрокапсульні частинки) необхідного розміру в межах діапазону від близько 1 до близько 200 мкм; переважно від близько 1 до 150 мкм; більш переважно від близько 1 до близько 50 мкм; і найбільш переважно від близько 3 до близько 50 мкм, по показнику VMD. Як тільки досягається бажаний розмір крапельок, засіб для диспергування зупиняється. Для іншої частини процесу потрібне тільки спокійне перемішування. Органічна фаза включає тверду водорозчинну біологічно активну сполуку, суспендовану в рідині, що по суті не змішується з водою, яка повинна бути інкапсульована, приготувану згідно з описом у вищенаведених стадіях 1 і 2. Водна фаза включає воду і щонайменше один емульгатор і/або захисний колоїд.

Очевидно, що є взаємозв'язок між розміром частинок твердої водорозчинної біологічно активної сполуки і розміром частинок мікрокапсул; щоб забезпечити контроль швидкості вивільнення біологічно активної сполуки, відношення показників VMD для розміру частинок цієї сполуки до такого для мікрокапсул типово становить 1:5; переважно в діапазоні від 1:3 до 1:100; більш переважно від 1:5 до 1:20.

Щоб отримати мікрокапсули, органічна фаза і/або водна фаза повинна містити один або більше матеріалів, які можуть реагувати з утворенням полімеру. В одному переважному варіанті здійс-

нення органічна фаза містить щонайменше один діізоціанат і/або поліізоціанат, тоді як водна фаза містить щонайменше один діамін і/або поліамін. У ситуації, де щонайменше один діамін і/або поліамін включений у водну фазу, цей компонент додається до водної фази після утворення емульсії типу "масло-в-воді", як описано вище в стадії 3.

Стадія 4 - щонайменше один діамін і/або поліамін додається до емульсії типу "масло-в-воді" через водну фазу, при підтримці спокійного перемішування протягом всієї операції. Перемішування типово продовжується протягом від 30 хвилин до 3 годин, поки не закінчиться утворення (дисперсної) матриці. Температура реакції загалом варіюється в діапазоні від близько 20 °C до близько 60 °C. У ситуації, де присутні приблизно еквімолярні кількості ізоціанатних і аміногруп, температура реакції переважно складає від близько 20 °C до близько 40 °C, і ще більш переважно від близько 20 °C до близько 30 °C. У ситуації, де присутній надлишок ізоціанатних груп, температура реакції переважно складає від близько 30 °C до близько 60 °C, і ще більш переважно від близько 40 °C до близько 50 °C. Не рекомендується перевищувати 3 години тривалості реакції в поєднанні з температурами 60 °C або вище; такі умови були використані для інкапсулювання суспензій нерозчинних у воді сполук (патенти US 2003/0119675 і JP 2000247821), але було показано, що такі умови непридатні для формування мікрокапсул згідно з цим винаходом, оскільки вони мають результатом низьку ефективність інкапсулювання (розчинність у воді активних сполук зростає з підвищенням температури, приводячи до перенесення надмірних кількостей активної сполуки у водну фазу).

Для формування (дисперсної) матриці можливе застосування ряду інших способів інкапсулювання, в тому числі:

(i) Отримання мікрокапсули, в якій мономер присутній в дисперсній фазі і зазнає полімеризації з утворенням (дисперсної) матриці. Такі мономери не повинні по суті змішуватися з водою і типово включають мономер з вінільними реакційноспроможними фрагментами, наприклад, C₁-C₁₆-алкілові складні ефіри акрилової і метакрилової кислоти, такий як етилгексилакрилат і етилгексилметакрилат. Зшиття також може бути передбачене вибором відповідного акрилатного або метакрилатного мономера, такого як гліцидилметакрилат;

(ii) Отримання мікрокапсули, в якій тверда водорозчинна біологічно активна сполука диспергована всередині рідини, в якій розчинений реагент, і в якій рідина і реагент вводяться в реакцію з утворенням (дисперсної) матриці. Такі результати можуть бути досягнуті з двома реакційноздатними частинками, як це потрібно для отримання поліуретану. Сюди входять органічні рідкі розчинні поліоли для взаємодії з відповідним ізоціанатом. Коли ізоціанатна реакційноздатна частинка має достатню кількість функціональних груп, поліол може містити лише одну здатну до полімеризації гідроксильну групу. Правомочні багато які хімічні підходи, що включають спирти і поверхнево-активні продукти, що отримуються в процесах алкоксидування (з використанням етиленоксиду,

пропіленоксиду і бутиленоксиду, і їх сумішей). Коли ізоціанат містить мало функціональних груп, або де всередині (дисперсної) матриці бажана висока міра зшиття, поліолльний компонент може включати більш ніж один здатний до полімеризації ОН (гідроксильний) функціональний фрагмент, переважно з наявністю двох або більше гідроксильних груп в середньому на молекулу. Здатні до полімеризації сполуки з гідроксильними функціональними групами можуть бути аліфатичними і/або ароматичними. Здатні до полімеризації сполуки з гідроксильними функціональними групами можуть бути лінійноланцюжковими, циклічними, конденсованими і/або розгалуженими. Конкретні здатні до полімеризації сполуки з гідроксильними функціональними групами включають щонайменше один діол, щонайменше один триол і/або щонайменше один тетраол. Будь-які з цих поліолльних сполук можуть бути мономерними, олігомерними і/або полімерними, як бажано. Будучи олігомерними і/або полімерними, поліол(-оли) може(-уть) бути вибраний(-ні) з одного або більше утримуючих гідроксильні функціональні групи простих поліефірів, складних поліефірів, поліуретанів, поліакрилатів, епоксидних смол, поліамідів, поліамінів, полісечовин, полісульфонів, їх комбінацій або тому подібних. Прості поліефірні поліоли, такі як прості поліалкіленові ефіри і складні поліефіри поліолів, також придатні, і вони є в продажу по відносно низькій ціні, і вони є стійкими до гідролізу.

Поліалкіленові прості ефіри поліолів, що використовуються, включають поліалкіленоксидні полімери, які по суті не змішуються з водою і розчинні в органічних розчинниках, такі як поліетиленоксидні і поліпропіленоксидні полімери і співполімери з кінцевими гідроксильними групами, похідні з багатоатомних спиртових сполук, що включають діоли і триоли; наприклад, етиленгліколь, пропіленгліколь, 1,3-бутандіол, 1,4-бутандіол, 1,6-гександіол, неопентилгліколь, діетиленгліколь, дипропіленгліколь, пентаеритрит, гліцерин, дигліцерол, триметилпропан і подібні поліоли з низькою молекулярною масою. Застосовні комерційно доступні прості поліефіри поліолів включають такі, що продаються під торговим найменуванням Voranol® (фірма The Dow Chemical Company).

Складні поліефіри поліолів, які придатні згідно з винаходом, включають відомі продукти поліконденсації органічних дигідрокси- і, необов'язково, полігідрокси(тригідрокси-, тетрагідрокси-)сполук і дикарбонових і, також необов'язково, полікарбонових (трикарбонових, тетракарбонових) кислот або гідроксикарбонових кислот або лактонів. Замість вільних полікарбонових кислот також можливе застосування відповідних ангідридів полікарбонових кислот або відповідних складних ефірів полікарбонових кислот з нижчими спиртами для отримання складних поліефірів, таких як, наприклад, фталевого ангідриду. Прикладами діолів, що застосовуються, є етиленгліколь, 1,2-бутандіол, діетиленгліколь, триетиленгліколь, поліалкіленгліколи, такі як поліетиленгліколь, і також 1,2- і 1,3-пропандіол, 1,4-бутандіол, 1,6-гександіол, неопентилгліколь або гідроксипівалат неопентилгліколю.

Приклади поліолів, що мають 3 або більше за гідроксильних груп в молекулі, які можуть бути використані додатково, якщо бажано, включають триметилпропан, триметилполетан, гліцерин, еритрит, пентаеритрит, ди-триметилпропан, дипентаеритрит, триметилбензол і трис-гідроксietилізоціанурат.)

Особливо клас поліолів, що використовуються, корисних в композиціях, покриттях і способах згідно з винаходом, являє собою нерозчинні у воді змішані прості і складні поліефіри поліолів на основі фталевого ангідриду, які описані, наприклад, в патенті US 6,855,844, який згадує тут для зведення. Комерційно доступні змішані прості і складні поліефіри поліолів, що застосовуються, на основі фталевого ангідриду включають продукт "Stepanols"® (фірма Stepan Company).

Інші відносно прості сировинні матеріали включають природні продукти, які містять реакційноспроможні гідроксильні групи, такі як касторова олія. Ці системи вимагають додавання відповідного каталізатора, який може бути доданий при необхідності в будь-яку з фаз в композиції. Каталізатори, що застосовуються, добре відомі в технології, але включають металоорганічні каталізатори, такі як дилаурат дибутилолова, і третинні аміни, такі як триетиламін і триізопропаноламін; і

(iii) отримання мікрокапсули, в якій формуюча (дисперсна) матрицю сполука зазнає відділення всередині мікрокапсули шляхом видалення леткого розчинника для цієї сполуки. Це може бути досягнуто, по-перше, приготуванням дисперсії твердої водорозчинної біологічно активної сполуки в розчині полімеру, що створює нерозчинну у воді (дисперсну) матрицю, і леткого розчинника, що не змішується з водою, для цього полімеру, що створює нерозчинну у воді (дисперсну) матрицю, по-друге, формуванням емульсії цієї суміші, що не змішується з водою у воді, стабілізуванням цієї емульсії відповідним способом і потім видаленням леткого розчинника за допомогою відповідного способу випаровування, отримуючи дисперсію у воді мікрокапсул, що містять водорозчинну біологічно активну сполуку, розподілену у всій (дисперсній) матриці нерозчинного у воді полімеру. Стабілізація проміжної емульсії може бути виконана за допомогою будь-якого придатного способу мікроінкапсулювання, такого як поліконденсація на поверхні розділу фаз, шляхами, добре відомими і описаними вище, але також такими шляхами, як визначено в патенті US 5460817, де показана технологія, придатна для нерозчинних (і малорозчинних) біологічно активних сполук, таких як хлорпірифос і трифлуралін, але не згадується про застосування дисперсій твердих водорозчинних біологічно активних сполук в маслі або полімері.

У цьому винаході матриця утворюється гідрофобною твердою речовиною з температурою плавлення вище ніж 25 °C, і яка не виявляє температури склування. Сюди входить отримання мікрокапсули, в якій агрохімічний препарат диспергований всередині гідрофобного твердого матеріалу, який в ході обробки підтримується при температурі вище його температури плавлення, і потім залишається для затвердження при охолодженні.

ні. Можливі подальші варіанти здійснення, в яких гідрофобний твердий матеріал змішується з нерозчинними у воді органічними рідинами так, що комбінована суміш все ще має температуру плавлення вище 25 °C. Такі продукти охоплюють застосування воску з температурою плавлення вище температури навколишнього середовища (25 °C) і включають парафіновий віск, карнаубський віск, бджолиний віск і інші природні, синтетичні або напівсинтетичні воски. Процес інкапсулювання може бути проведений в дисперсії у воді розплавленого матеріалу при відповідній температурі в той час, коли полімерна оболонка зазнає відділення на поверхні розділу фаз між дисперсною масляною фазою і водою, і де дисперсія у воді розплавленого матеріалу сама містить дисперговану тверду водорозчинну біологічно активну сполуку. Ця дисперсія твердої речовини в розплавленому матеріалі може бути приготована типовим способом подрібнення технічної біологічно активної сполуки в розплавленому матеріалі або шляхом диспергування заздалегідь подрібненої сухої технічної біологічно активної сполуки в розплавленому матеріалі. Інші способи досягнення цього повинні бути в компетенції кваліфікованого фахівця.

При отриманні таких мікрокапсул, природно, допускається, що будь-яка по суті рідина (або гідрофобна тверда речовина), що не змішується з водою, що використовується для отримання дисперсії твердої водорозчинної біологічно активної сполуки, буде по суті зберігатися всередині мікрокапсули (якщо не буде видалена навмисно шляхом випаровування, як обговорюється вище).

Небажана втрата розчинника (або гідрофобної твердої речовини) може змінити (або дестабілізувати) структуру капсули і характеристики виділення. Один переважний варіант виконання капсули являє собою такий, де рідина (і/або гідрофобна тверда речовина), що не змішується з водою не мігрує у водну фазу і, більш того є нелеткою, так що операції висушування водних композицій не приводять до втрати розчинника і тим самим зміни бажаного складу капсули.

Мікрокапсули згідно з цим винаходом можуть бути отримані з використанням наступної методології:

Стадія 1 - отримання твердого агрохімічного препарату з необхідним розміром частинок, переважно за допомогою подрібнення. Відповідний по показнику VMD (усереднений діаметр по об'єму) розмір частинок твердої речовини становить 0,01-50 мкм; більш переважно нижня межа становить 0,5 мкм, і ще більш переважно нижня межа становить 1,0 мкм; більш переважно верхня межа становить 10 мкм, і ще більш переважно верхня межа становить 5 мкм.

Стадія 2 - суспендування твердого агрохімічного препарату в рідині, що по суті не змішується з водою (або розплавленій суміші з гідрофобною твердою речовиною або розплавленій гідрофобній твердої речовині). Рідина (або розплавлена суміш з гідрофобною твердою речовиною або розплавлена гідрофобна тверда речовина) переважно є поганим розчинником для твердої речовини, тобто

вона не розчиняє істотних кількостей твердої речовини.

Рідина переважно містить диспергатор, здатний підтримувати тверду речовину в рідині, але який не дозволяє твердої речовині витягуватися водою, коли суспензія диспергується у воді. У доповнення, коли суспензія додається до води, диспергатор повинен перешкоджати оберненню фаз.

Альтернативно, методики стадій 1 і 2 можуть варіюватися шляхом виконання подрібнення для зменшення розміру частинок твердого агрохімічного препарату після того, як сполука була суспендована в рідині, що по суті не змішується з водою (або розплавленій суміші з гідрофобною твердою речовиною або розплавленій гідрофобній твердої речовині) (подрібнення в середовищі).

У цьому випадку гідрофобна плавка тверда речовина підтримується при температурі вище її температури плавлення, і операція подрібнення проводиться при такій підвищеній температурі. Альтернативно, агрохімічний препарат може бути окремо подрібнений до необхідного розміру сухим подрібненням і доданий до розплавленої гідрофобної твердої речовини, або він може бути подрібнений в органічній рідині, що не змішується з водою і доданий до розплавленої гідрофобної твердої речовини. У виняткових обставинах можливе подрібнення у водному середовищі і при належному підборі поверхнево-активних речовин, диспергуючих водне середовище для подрібнення як емульсію типу "вода-в-маслі" для розплавленої гідрофобної твердої речовини.

Стадія 3 - готується фізична дисперсія органічної фази у водному середовищі. Для отримання належної дисперсії органічна фаза додається у водну фазу при перемішуванні. Очевидно, що для здійснення цієї частини процесу температура, при якій він проводиться, підтримується вище за температуру плавлення гідрофобної твердої речовини (або суміші гідрофобної твердої речовини з відповідною рідиною, що не змішується з водою). Використовуються відповідні диспергуючі засоби для диспергування органічної фази у водній фазі. Вибір способу і обладнання для диспергування залежить від бажаного розміру частинок в емульсії, що отримуються (і кінцевому продукті). Один придатний засіб для диспергування типово являє собою ротор/статорне пристосування з високим зсувним навантаженням (таке як лабораторна машина SilversonTM) для дрібних частинок (продуктів <10 мікрон по показнику VMD (усереднений діаметр по об'єму)), але можуть бути використані і інші засоби, такі як дисольвери CowlesTM, прості змішувальні пристрої для більш великих розмірів частинок і навіть обладнання для гомогенізування при високому тиску. Вибір такого обладнання знаходиться в межах компетенції фахівця, що працює в цій галузі технології. Придатний засіб може бути будь-яким пристроєм з високим зсувним навантаженням, щоб отримати крапельки (і відповідні мікрокапсульні частинки) бажаного розміру в межах діапазону від близько 1 до близько 200 мкм. Переважно розмір крапельок складає від близько 3 до 150 мкм, і найбільш переважно від близько 5 до близько 120 мкм. Як тільки виходить бажаний роз-

мір крапельок, засіб для диспергування зупиняється. Для іншої частини процесу потрібне тільки спокійне перемішування. Органічна фаза включає тверду водорозчинну біологічно активну сполуку, суспендовану в рідині, що по суті не змішується з водою, яка повинна бути інкапсульована, приготованої згідно з описом у вищенаведених стадіях 1 і 2. Водна фаза включає воду і щонайменше один емульгатор і/або захисний колоїд.

Переважно серцевина також включає рідину, що не змішується з водою.

Переважно гідрофобний матеріал являє собою віск.

Переважно серцевина є повністю або частково твердою; більш переважно вона є частково твердою.

Очевидно, що є взаємозв'язок між розміром частинок твердого агрохімічного препарату і розміром частинок мікрокапсул; щоб забезпечити контроль швидкості вивільнення біологічно активної сполуки, відношення показників VMD для розміру частинок цієї сполуки до такого для мікрокапсул типово становить 1:5; переважно в діапазоні від 1:3 до 1:100; більш переважно від 1:5 до 1:20.

Щоб отримати мікрокапсули, органічна фаза і/або водна фаза повинна містити один або більше матеріалів, які можуть реагувати з утворенням полімеру. В одному переважному варіанті здійснення органічна фаза містить щонайменше один діізоціанат і/або поліізоціанат, тоді як водна фаза містить щонайменше один діамін і/або поліамін. У ситуації, де щонайменше один діамін і/або поліамін включений у водну фазу, цей компонент додається до водної фази після утворення емульсії типу "масло-в-воді", як описано вище в стадії 3.

Стадія 4 - щонайменше один діамін і/або поліамін додається до емульсії типу "масло-в-воді" через водну фазу, при підтримці спокійного перемішування протягом всієї операції. Ця частина процесу може бути проведена при температурі вище температури плавлення гідрофобної твердої речовини (або суміші гідрофобної твердої речовини з відповідною рідиною, що не змішується з водою). Однак, в одному варіанті здійснення реакційний продукт на цій стадії процесу може бути охолоджений (цілим рядом способів), і після цього до охолодженої реакційної суміші додається реакційноздатний мономер. Це охолодження на цій стадії процесу дозволяє розплавленій гідрофобній твердій речовині затвердіти. В одному варіанті здійснення розчинний в маслі або диспергований у воді ізоціанат може бути доданий на цій стадії і доведений до рівноважного стану на поверхні затверділої емульсії. Після цього може бути доданий наступний реактант (такий як діамін). Перемішування звичайно продовжується протягом від 30 хвилин до 3 годин, поки не закінчиться утворення полімерної стінки капсули. Температура реакції загалом варіюється в діапазоні від близько 20 °C до близько 80 °C. У ситуації, де присутні приблизно еквімолярні кількості ізоціанатних і аміногруп, температура реакції переважно складає від близько 20 °C до близько 60 °C, і ще більш переважно від близько 20 °C до близько 40 °C. У ситуації, де присутній надлишок ізоціанатних груп, температу-

ра реакції переважно складає від близько 30 °C до близько 60 °C, і ще більш переважно від близько 40 °C до близько 50 °C. Не рекомендується перевищувати тривалість реакції більше 3 годин в поєднанні з температурами 60 °C або вище; такі умови були використані для інкапсульовання суспензій нерозчинних у воді сполук (патенти US 2003/0119675 і JP 2000247821), але було показано, що такі умови непридатні для формування мікрокапсул згідно з цим винаходом, оскільки вони мають результатом низьку ефективність інкапсульовання (розчинність у воді активних сполук зростає з підвищенням температури, приводячи до перенесення надмірних кількостей активної сполуки у водну фазу).

Цей винахід включає тверді агрохімічні препарати. Там, де термін "водорозчинний" використовується з застосуванням до підлягаючого інкапсулюванню твердого агрохімічного препарату, це визначається як розчинність у воді в межах 0,1-100 г/л, переважно в діапазоні 0,5-50 г/л, при температурі 20 °C. Це може бути будь-якою такою сполукою з групи, що включає фармацевтичні і агрохімічні препарати, такі як інсектициди, гербіциди, фунгіциди, акарициди, родентициди, моллюскоциди і регулявальники зростання рослин.

Застосовні гербіциди включають 2,3,6-ТВА, 2,4-D, 2-хлор-6'-етил-N-ізопропоксиметилацеторто-толуїдин, ацифлуорфен, алахлор, аметрин, амікарбазон, амідосульфурон, азулам, азимсульфурон, беназолін, бенфурезат, бензульфурон-метил, бентазон, бромацил, карбетамід, хлоридазон, хлоримурон-етил, хлорсульфурон, циносульфурон, кломазон, клорансулам-метил, ціанізін, циклосульфамурон, дикамба, дихлорпроп, дихлорпроп-Р, дифлуфензопір, диметаклор, диметипін, дифенамід, етаметсульфурон-метил, етоксисульфурон, феноксапроп-Р, флазасульфурон, флоразулам, флуцетосульфурон, флуміоксазин, флуометурон, флупірсульфурон-метил-натрій, флуороксіпир, фомезафен, форамсульфурон, галосульфурон-метил, галоксифоп-Р, імазаметабенз-метил, імазамокс, імазапик, імазапир, імазетапир, імазасульфурон, йодосульфурон-метил-натрій, ізоурон, MCPA, MCPB, мекопроп, мекопроп-Р, мезосульфурон-метил, мезотріон, метамітрон, метазалор, метилдимрон, метосулам, метоксурон, метрибузин, метсульфурон-метил, монолінурон, напалам, оксасульфурон, пеноксулам, петоксамід, примісульфурон-метил, прометон, пропахлор, пропаніл, профам, пропоксикарбазон-натрій, просульфурон, піроксифен, квінмерак, римсульфурон, симетрин, сулькотрион, сульфентразон, сульфометурон-метил, сульфосульфурон, тебутиурон, тепралоксидим, тербацил, тербуметон, тіфенсульфурон-метил, тралоксидим, триасульфурон, трибенурон-метил, триклопир і трисульфурон-метил.

Фунгіциди, що застосовуються, включають 2-фенілфенол, азаконазол, азоксистробін, карбоксин, цимоксаніл, ципроконазол, додеморфацетат, додин, епоксиконазол, етридіазол, фенфурам, феримзон, флусилазол, флутриафол, фуберидазол, фуралаксил, фураметпир, імазаліл, металаксил, метасульфокарб, метоміностробін, міклобу-

таніл, офурак, оксидиксил, оксикарбоксин, феніл-меркурацетат, пропіконазол, протіконазол, піриметаніл, піроквілон, тетраконазол, тіабендазол і трициклазол.

Більш придатні фунгіциди включають 2-фенілфенол, азаконазол, карбоксин, цимоксаніл, додеморфацетат, додин, етридіазол, фенфурам, феримзон, флусилазол, флутриафол, фуберидазол, фуралаксил, фураметпір, імазаліл, металаксил, метасульфокарб, метоміностробін, міклобутаніл, офурак, оксидиксил, оксикарбоксин, фенілмеркурацетат, протіконазол, піриметаніл, піроквілон, тетраконазол, тіабендазол і трициклазол.

Інсектициди, що застосовують, включають абамектин, ацетаміпрід, альдікарб, азадирахтин, азаметифос, бендіокарб, карбарил, карбофуран, клотіадинін, криоліт, дазомет, диметилвінфос, DНОС, емаектин-бензоат, етіофенкарб, етилендибромід, фенаміфос, фенобукарб, фіпроніл, флонікамід, імідаклоприд, ізопрокарб, луфенурон, метидатіон, метилізоціанат, метлокарб, піримікарб, пропоксур, піметрозин, піридафентіон, хлорантраніліпрол (RenaxarTM), сабадила, спіносад, сулькофурун-натрій, тіаклоприд, тіаметоксам, тіофанокс, триазамат, ХМС і ксиліларб.

Інсектициди, що більше застосовуються, включають ацетаміпрід, альдікарб, азадирахтин, азаметифос, бендіокарб, карбарил, карбофуран, клотіадинін, криоліт, дазомет, диметилвінфос, DНОС, етіофенкарб, етилендибромід, фенаміфос, фенобукарб, фіпроніл, флонікамід, імідаклоприд, ізопрокарб, метидатіон, метилізоціанат, метлокарб, піримікарб, пропоксур, піметрозин, піридафентіон, сабадила, спіносад, сулькофурун-натрій, тіаклоприд, тіаметоксам, тіофанокс, триазамат, ХМС і ксиліларб.

Родентициди, що застосовують, включають хлоралоз, хлорофацинон, куматетраліл і стрихнін.

Моллюскоциди, що застосовують, включають метальдегід і ніклозамід.

Регулятори росту рослин, що застосовують, включають 1-нафтилоцтову кислоту, 4-індол-3-ілмасляну кислоту, анцимідол, клоксифонак, етихлосат, флурпримідол, гіберелінову кислоту, індол-3-ілоцтову кислоту, гідразид малеїнової кислоти, мефлудид, прогексацион-кальцій і тринексапакетил.

Особливо придатні інсектициди являють собою неонікотиніди, такі як ацетаміпрід, клотіанідин, імідаклоприд, тіаклоприд і тіаметоксам. Особливо придатним інсектицидом є тіаметоксам.

У подальшому аспекті даний винахід стосується застосування продукту для боротьби з сільськогосподарськими шкідниками або їх контролю, який включає нанесення на шкідників або на місце розташування шкідників ефективної кількості пестицидного продукту. Шкідники можуть включати [грибкові] хвороби, комах і бур'яни. Переважно шкідником є терміт.

Концентрація твердого агрохімічного препарату переважно складає від 0,1-80 %, більш переважно 0,1-70 % [найбільш переважно 0,1-65 %] по вазі мікрокапсули.

Для таких випадків, в яких твердий агрохімічний препарат суспендується в рідині, що по суті не змішується з водою, названа рідина може бути будь-якою рідиною, яка не розчиняє сполуку до будь-якої відчутної міри, але є по суті хорошим розчинником для утворення розчину з гідрофобною твердою речовиною при температурі вище температури плавлення гідрофобної твердої речовини. Переважно розчинність рідини у воді при умовах навколишнього середовища [типово 20 °C] становить приблизно 5000 млн⁻¹ мас. або менше.

Прикладами таких рідин. Що застосовуються, є ароматичні органічні сполуки, такі як ксилоли або нафталін, наприклад, продукт Solvesso[®] 200; аліфатичні органічні сполуки, такі як складні алкілові ефіри, наприклад, продукт Exxate[®] 700 Exxate[®] 1000, Prifer[®] 6813; парафінові сполуки, наприклад, продукт Norpar[®] і Isopar[®] категорії розчинників; алкілфталати, такі як діетилфталат, дибутилфталат і діоктилфталат; спирти, такі як ізопропіловий спирт; кетон, такі як ацетофенон і циклогексанон; мінеральні масла, наприклад, продукт Cropspray[®] 7N або 11N; рослинні олії або олії з насіння, такі як рапсова олія; і алкіловані рослинні олії. Рідина може бути сумішшю більш ніж одної сполуки.

Більш того рідина, в якій суспендований агрохімічний препарат, сама може бути другою біологічно активною сполукою або включати таку. Більш того гідрофобна тверда речовина з температурою плавлення вище 25 °C також може бути другою (або більше) біологічно активною сполукою.

Фазові об'єми дисперсної органічної фази і суцільної водної фази можуть варіювати в межах широкого діапазону; типово органічна фаза присутня в кількості від 5 до 70 % мас.; переважно від 15 до 70 % мас.; і більш переважно від 15 до 50 % мас., з розрахунку на всю композицію.

Гідрофобна плавка тверда речовина з температурою плавлення вище або рівною 25 °C являє собою засіб, за допомогою якого може бути отримана матриця для збереження твердого агрохімічного препарату більш ефективно всередині мікрокапсули. Ця плавка речовина не повинна виявляти температури склування, тобто по суті вона не є полімером. Такі продукти включають застосування воску з температурою плавлення вище температури навколишнього середовища (25 °C). Ця плавка гідрофобна тверда речовина може бути окремим компонентом або бути похідним від сумішей продуктів, призначених для досягнення бажаної температури плавлення. Така може включати комбінації з рідинами, що не змішуються з водою або гідрофобними твердими речовинами з низькою температурою плавлення, які утворюють суміші із зниженою температурою плавлення. Сюди входять воски, С₂₆- і вище, парафінові воски, холестерин, аліфатичні спирти, такі як цетиловий спирт, моно-, ди- і тригліцериди тваринного і рослинного походження, такі як твердий жир, гідрований жир, гідрована касторова олія, похідні жирів, такі як аліфатичні кислоти, мила, складні ефіри, гідрофобні полісахариди, такі як етилцелюлоза, лецитин, металеві мила жирних кислот, такі як стеарат, пальмітат або олеат цинку, кальцію або магнію.

Воски можуть бути природного походження, що означає їх тваринне, рослинне або мінеральне походження. Тваринні воски включають бджолиний віск, ланолін, шелаковий віск і Китайський віск з комах. Рослинний віск включає воски з карнауби, канделіли, гвоздичного перцю і цукрової тростини. Мінеральні воски включають викопні або гірські воски, що включають озокерит, церезин і монтановий віск, або нафтові воски, що включають парафін і мікрокристалічні воски. Альтернативно воски можуть бути синтетичними або сумішами природного і синтетичного воску. Наприклад, такі можуть включати частково окислений поліетилен низької молекулярної маси, який може бути переважно сплавлений з парафіном.

Аліфатичні похідні можуть бути або аліфатичними кислотами, аліфатичними металевими солями цих аліфатичних кислот, амідами аліфатичних кислот, аліфатичними спиртами і аліфатичними складними ефірами, або їх сумішами. Зокрема, кислота може бути карбоною кислотою, і солі можуть бути солями кальцію, магнію, цинку або алюмінію. Амід кислоти може бути стеарамідом.

Стерини або довголанцюжкові складні ефіри стеринів також можуть бути такими, як холестерин або ергостерин. Переважні сполуки являють собою воски, такі як гідрована касторова олія, ланолін, бджолиний віск, і суміші рослинних масел і восків, такі як продукт РВЗ™. Для визначення переважного складу органічної фази (або повністю віск, або суміш воску і рідини, що не змішується з водою), може бути легко побудована фазова діаграма можливих компонентів для визначення оптимальних температур плавлення для композитної органічної фази. Такі композиції можуть бути твердими розчинами воску в маслі, евтектичними сумішами або навіть сумішами, де віск і масло, що не змішується з водою стають однорідною масою вище температури плавлення гідрофобної твердої речовини, але при охолодженні гідрофобна тверда речовина відділяється від рідини, що не змішується з водою з утворенням доменів твердого гідрофобного матеріалу, які можуть створювати звивистий шлях сповільнення виділення твердого агрохімічного препарату з кінцевої мікрокапсули. У конкретному варіанті здійснення рідини (і окремо гідрофобна плавка тверда речовина), що не змішується з водою, може бути агрохімічним препаратом або гідрофобною органічною фазою, в якій диспергований твердий агрохімічний препарат, може бути евтектичною сумішшю або твердим розчином щонайменше одного плавкого агрохімічного препарату в комбінації з другим компонентом, який може бути рідиною, що не змішується з водою, і який окремо може бути також агрохімічним препаратом.

Рідина (що підтримується вище температури плавлення гідрофобної плавкої твердої речовини), що містить твердий агрохімічний препарат, переважно містить диспергатор. Точний вибір диспергатора(-ів) буде залежати від вибору твердої речовини і рідини, але особливо придатні диспергатори являють собою такі, які діють завдяки просторовим ускладненням і є активними тільки на поверхні розділу твердої речовини і органічної рідини, і не

діють як емульгатори. Такі диспергатори переважно складаються з (i) полімерного ланцюга, що має сильну спорідненість до рідини, і (ii) групи, яка сильно сорбується твердою речовиною.

Приклади диспергаторів, які можуть бути використані в мікрокапсулах, що містять тверду біологічно активну сполуку, суспендовану в рідині [і які загалом є полімерними], наведені в заявці WO 95/13698, і включають продукти, що є в продажу під торговими найменуваннями Hypermer®, Alttox®, Agrimer® і Solsperse®.

Загалом, діапазон концентрацій диспергаторів, що використовуються, складає від близько 0,01 до близько 10 % мас., з розрахунку на органічну фазу, але можуть бути також застосовані більш високі концентрації.

Для успішного інкапсулювання суспензій твердого агрохімічного препарату згідно з даним винаходом особливо критично важливим є вибір комбінації "рідина/диспергатор" всередині мікрокапсул. Системи, що застосовуються, включають продукти Solvesso® 200 і Solperse® 17000; рапсову олію і Solperse® 17000; суміш продуктів Norpar® 15/Prifer® 6813 з продуктом Z190-165TM; і продукти Cropspray® 7N або 11N з одним або більше диспергаторами, вибраними з продуктів Alttox® 4912, Alttox® LP1, Agrimer® AL22 і Agrimer® AL30. Такі комбінації особливо придатні, коли біологічно активна сполука являє собою тіаметоксам.

Загалом, поверхнево-активна речовина або поверхнево-активні речовини у водній фазі суспензії мікрокапсул вибираються з аніонних, катіонних і неіонних поверхнево-активних речовин з діапазоном HLB (ГЛБ, гідрофільно-ліпофільний баланс) від близько 10 до близько 16, який абсолютно достатній для формування стабільної емульсії типу "масло-в-воді"; особливо придатні неіонні поверхнево-активні речовини. Якщо використовується більш ніж одна поверхнево-активна речовина, то окремі поверхнево-активні речовини можуть мати значення HLB менш ніж 10 або вище ніж 16. Однак, будучи скомбінованими разом, поверхнево-активні речовини можуть давати загальне значення HLB в діапазоні 10-16. Придатні поверхнево-активні речовини включають прості ефіри поліетиленгліколю з лінійними спиртами, етоксильовані нонілфеноли, тристирилфенолетоксилати, блок-співполімери пропіленоксиду і етиленоксиду і полівінілові спирти. Особливо придатні полівінілові спирти.

Загалом, діапазон концентрації поверхнево-активної речовини в способі складає від близько 0,01 до близько 10 % мас., з розрахунку на водну фазу, але можуть бути також використані більш високі концентрації поверхнево-активної речовини.

Додатково, у водній фазі може також бути присутнім захисний колоїд. Він повинен міцно фіксуватися на поверхні масляних (розплавлених) крапельок. Придатні захисні колоїди включають поліалкілати, метилцелюлозу, полівінілові спирти, суміші полівінілових спиртів з гуміарабіком, і поліакриламідом. Особливо придатні полівінілові спирти.

Щоб досягти повного покриття поверхонь всіх крапельок розпавленої органічної рідини, повинна бути присутньою достатня кількість колоїду.

Кількість захисного колоїду, що застосовується, буде залежати від різноманітних чинників, таких як молекулярна маса і сумісність. Захисний колоїд може бути доданий до водної фази перед додаванням органічної фази, або він може бути доданий до всієї системи загалом після додавання органічної фази або її диспергування. Захисний колоїд загалом присутній у водній фазі в кількості від близько 0,1 до близько 10 % мас. водної фази.

Коли у водній фазі застосовуються окремі емульгатори і колоїдні стабілізатори, емульгатор не повинен витіснити захисний колоїд з поверхні крапельок органічної рідини.

В одному переважному варіанті здійснення органічна фаза містить щонайменше один діізоціанат і/або поліізоціанат, тоді як водна фаза містить щонайменше один діамін і/або поліамін.

Може бути використаний будь-який діізоціанат або поліізоціанат або їх суміші, за умови, що він розчинний в рідині, вибраній для органічної фази. Коли застосовуються ароматичні рідини, придатними є ароматичні ізоціанати, такі як ізомери толуїлендіізоціанату, ізомери і похідні фенілендіізоціанату, ізомери і похідні біфенілендіізоціанату і/або поліметиленполіфеніленізоціанати (PMPPI). Коли вживаються аліфатичні рідини, застосовують аліфатичні ізоціанати, наприклад, аліфатичні ациклічні ізоціанати, такі як гексаметилендіізоціанат (HMDI), циклічні аліфатичні ізоціанати, такі як ізофлорондіізоціанат (IPDI) або 4,4'-метиленбіс(циклогексилізоціанат), і/або тримери HMDI або IPDI і подібні. Полімерні поліізоціанати, біурети, блоковані поліізоціанати і суміші поліізоціанатів з модифікаторами температури плавлення також можуть бути використані. Особливо придатним поліізоціанатом є MDI. Якщо бажані інші властивості, зумовлені ізоціанатом, такі як підвищена еластичність, то можуть бути вжиті пегільовані похідні (тобто поєднані з поліетиленгліколем), в яких частина ізоціанату реагує з відповідним поліолом. Такі способи і хімічні підходи добре відомі в технології. В одному варіанті здійснення ізоціанат може бути доданий безпосередньо до охолодженої (і тому затверділої) емульсії твердого агрохімічного препарату, диспергованого в гідрофобній твердій речовині. Ізоціанат доводиться до стану рівноваги із затверділою емульсією перед доданням інших реагентів (таких як діамін).

Концентрація ізоціанату(-тів) і співвідношення, де застосовується більш ніж один ізоціанат, вибирається(-ються) так, щоб отримати бажаний профіль швидкості вивільнення для конкретного варіанту кінцевого застосування. Концентрація ізоціанату(-тів) повинна бути також досить високою для утворення (дисперсної) матриці, диспергованої у всіх мікрокапсулах. Загалом, ізоціанат(-ти) буде(-уть) складати від близько 5 до близько 75 %, більш переважно від близько 7 до близько 30 %, ще більш переважно від близько 10 до близько 25 %, і найбільш переважно від близько 10 до близько 20 %, мас. мікрокапсули.

Діамін або поліамін, або їх суміші, може(-уть) бути будь-якою(-ми) такою(-ми) сполукою(-ами), яка(-і) розчинна(-і) у водній фазі. Дуже придатні аліфатичні або аліциклічні первинні або вторинні

діаміни або поліаміни, такі як 1,2-етилендіамін, діетилентріамін, триетилентетраамін, біс-(3-амінопропіл)-амін, біс-(2-метиламіноетил)-метиламін, 1,4-діаміноциклогексан, 3-аміно-1-метиламінопропан, N-метил-біс-(3-амінопропіл)амін, 1,4-діаміно-н-бутан, 1,6-діаміно-н-гексан і тетраетиленпентамін. Придатні також поліетиленіміни.

Молярне відношення аміних частинок до ізоціанатних частинок може варіювати від близько 0,1:1 до близько 1,5:1. Відповідним чином застосовуються або (i) приблизно еквімолярні концентрації аміних і ізоціанатних частинок, з молярним відношенням аміних частинок до ізоціанатних частинок, що варіюють від близько 0,8:1 до близько 1,3:1, в такому випадку реакція формування стінки переважно проводиться при температурі вище температури плавлення гідрофобної твердої речовини, або коли в процес вводиться додаткова стадія охолодження для зниження температури до значення нижче температури плавлення гідрофобної твердої речовини, від близько 20 °C до близько 40 °C, ще більш переважно від близько 20 °C до близько 30 °C; або (ii) присутній значний надлишок ізоціанату, при відношенні аміних частинок до ізоціанатних частинок, що варіюють від близько 0,1:1 до близько 0,35:1, в такому випадку реакція формування стінки переважно проводиться при температурі від близько 30 °C до близько 60 °C, ще більш переважно від близько 40 °C до близько 50 °C.

Можуть бути застосовані інші хімічні складі стінки, наприклад, поліуретани або поліаміди, при належному підборі компонентів, що формують стінку. Придатні гліколі для додання через водну фазу включають такі, викладені вище, і які є водорозчинними. Вони також можуть включати прості полігідроксильні гліколі, наприклад, відповідними діоломи є етиленгліколь, 1,2-бутандіол, діетиленгліколь, триетиленгліколь, поліалкіленгліколі, такі як поліетиленгліколь, і також 1,2- і 1,3-пропандіол, 1,4-бутандіол, 1,6-гександіол, неопентилгліколь або гідроксипівалат неопентилгліколю. Приклади поліолів, що мають 3 або більше гідроксильних груп в молекулі, які можуть бути використані додатково, якщо бажано, включають триметилолпропан, триметилолетан, гліцерин, еритрит, пентаеритрит, ди-триметилолпропан, дипентаеритрит, триметилолбензол і трис-гідроксietилізоціанурат. Сполуки з великим числом функціональних груп можуть бути застосовані із залученням різноманітних цукрів, таких як фруктоза, декстроза, глюкоза і їх похідні. Розглядаються також суміші водорозчинних і маслорозчинних реакційноздатних гідроксильних сполук. Поліаміди можуть бути отримані подібним чином шляхом підбору відповідного кислотного сировинного матеріалу (такого як себацилхлорид). Суміші в будь-якому співвідношенні полісечовин, поліуретанів і поліамідів також становлять частину даного винаходу.

Тому переважно полімерна стінка являє собою полімер, який є полісечовиною, поліамідом або поліуретаном, або сумішшю двох або більше таких полімерів; більш переважно вона являє собою полісечовину.

Подібним чином, можуть розглядатися масло-розчинні аміни, що додаються до масляної фази перед приготуванням водної дисперсії, і після цього відповідний ізоціанатний реагент, придатний для диспергування у воді, може бути доданий для завершення реакції на поверхні розділу фаз.

У ще одному аспекті, даний винахід стосується способу отримання продукту, як тут описаний, що включає стадії

(i) розплавлення гідрофобного матеріалу з утворенням гідрофобної рідини;

(ii) диспергування агрохімічного препарату в гідрофобній рідині;

(iii) емульгування гідрофобної рідини у водній фазі;

(iv) необов'язково охолодження отриманої емульсії;

(v) ініціювання реакції полімеризації на поверхні розділу фаз, що протікає на поверхні розділу фаз між гідрофобною рідиною і водною фазою, для отримання капсульної суспензії; і

(vi) необов'язкового мимовільного або примусового охолодження капсульної суспензії.

Переважно спосіб включає стадію швидкого охолодження емульсії до температури нижче температури плавлення гідрофобного матеріалу.

Переважно спосіб включає стадію, де ізоціанат вводиться через водну фазу.

Шляхом підбору розміру мікрокапсул, хімічного складу і концентрації ізоціанату, природи аміну і відношень різних ізоціанатних мономерів і/або амінів, коли присутній більш ніж один ізоціанатний мономер і/або амін, швидкість виділення твердого агрохімічного препарату може варіювати по тривалості періоду напіввиведення [T50; час, що витрачається на втрату 50 % активного інгредієнта з капсули (тобто, вивільнення)] від декількох годин до декількох місяців або років. Виявляється несподіваним, що такий широкий діапазон швидкостей виділення досяжний для твердого агрохімічного препарату, і особливо несподіваним є те, що виходять гранично низькі швидкості виділення в рясне водне оточення.

Більше того, суміші мікрокапсул з різними швидкостями виділення можуть бути скомбіновані в одному складі, щоб забезпечити спеціально пристосований профіль вивільнення.

Капсульні композиції після приготування являють собою дисперсії у воді. Ці мікрокапсули можуть бути згодом поповнені, для стабілізації їх для довготривалого зберігання на складі, речовинами, що оберігають від осадження, які включають такі водорозчинні полісахариди, як ксантанова камедь, нерозчинні у воді полісахариди, такі як мікрокристалічна целюлоза, і такі структуровані глини, як бентоніти. Мікрокристалічна целюлоза особливо придатна як засіб, що оберігає від осадження.

Далі, можливе додання додаткових агрохімічних препаратів до водної фази, або у вигляді твердих речовин, емульсій (або у вигляді емульсії сполуки, яка є рідиною при температурі навколишнього середовища, або у вигляді емульсії розчину агрохімічного препарату у відповідному розчиннику, який по суті не змішується з водою), або у вигляді розчину у воді, або сумішей вищезазначених

компонентів. Агрохімічний препарат, що додається безпосередньо до зовнішньої водної фази, може бути тією ж самою сполукою, як всередині мікрокапсули.

Тому переважно водна фаза включає агрохімічний препарат. Переважно агрохімічний препарат у водній фазі має розчинність у воді в діапазоні від 0,1 до 100 г/л при температурі 20 °C; більш переважно він являє собою неонікотинотидний інсектицид; ще більш переважно він являє собою ацетаміпрід; клотіанідин, імідаклопрід, тіаклопрід або тіаметоксам; і найбільш переважно він являє собою тіаметоксам.

Там, де додатковий агрохімічний препарат присутній у водній фазі, концентрація цієї сполуки може варіювати в межах відносно широкого діапазону. Загалом концентрація цієї сполуки складає між 0 і 50 % мас., з розрахунку на загальну вагу водної фази.

Більш того можливе висушування таких композицій на водній основі. Це може бути досягнуто концентруванням композиції на водній основі (наприклад, шляхом седиментації, центрифугування) з подальшим застосуванням відповідного способу висушування, такого як барабанне сушіння. Це може бути також виконане таким способом, як розпилювальне сушіння [включаючи спосіб агломерування в псевдозрідженому шарі і подібні способи гранулювання], або, якщо сполука є чутливою до нагрівання, вакуумне ліофільне сушіння виморожуванням або сублимаційне сушіння при атмосферному тиску. Переважні способи розпилювального сушіння, оскільки вони є швидкими і можуть зручно застосовуватись до таких дисперсій, як мікрокапсули згідно з цим винаходом. Отримання сухого продукту з дисперсії на водній основі звичайно вимагає додання додаткових інертних компонентів для захисту цілісності капсул під час стадії сушіння або під час зберігання, і також для забезпечення легкого і повного повторного диспергування сухого продукту у воді для вживання. Такі інертні матеріали включають, але не обмежуються такими, по суті водорозчинні плівкоутворювальні засоби, такі як полівінілові спирти, полівінілпіролідони і поліакрилові кислоти. Інші інгредієнти можуть включати поверхнево-активні речовини, диспергатори, цукри, лігносульфонати, дезінтегранти, такі як зшиті полівінілпіролідони і мальтодекстрини.

Більш того висушені продукти можуть містити інші агрохімічні препарати, які не є інкапсульованими, як описано вище для твердого агрохімічного препарату.

Можливо також застосування сухого продукту безпосередньо без розбавлення у воді. Таке використання може бути у вигляді гранульованого продукту при вирощуванні рису, для застосування на культивованому дерні і також як сировинний матеріал для домішування в суміші добрив для подальшого внесення в ґрунт, дерен або інші середовища, такі як для рису.

Переважно висушений продукт є гранульованим.

Переважно висушений продукт є диспергованим у воді.

Широкий діапазон швидкостей виділення, що досягається завдяки способу згідно з даним винаходом, дозволяє вживання в декількох варіантах застосування, що включають ринки збуту загальноновживаних засобів для захисту посівів як з нанесенням на листя, так і з внесенням в ґрунт, для застосування в дерні, що культивується, для обробки насіння і множини інших варіантів вживання, таких як захист від термітів і як засіб для оприскування з тривалим терміном служби для загального контролю шкідників.

У ще одному подальшому аспекті винаходу представляється застосування композиції, як описано вище, для захисту промислових матеріалів [яка називається "захист матеріалів"]. Промисловий матеріал, що переважно захищається, вибирається з групи, що складається з: деревини; пластмаси; деревно-полімерного композиту; фарби; паперу; і деревної плити. Захист може бути в формі продукту, який відлякує, відганяє або вбиває комах, що атакують об'єкт, таким чином, як в галузі захисту від термітів, або в захисті будинку від докучливих комах, і може бути створений бар'єр між виробом (наприклад, будовою), що захищається і зовнішнім навколишнім середовищем, в якому звичайно знаходяться шкідники.

Термін "Промисловий Матеріал" включає такі матеріали, які використовуються в будівництві і тому подібному. Наприклад, Промисловий Матеріал може являти собою будівельний лісоматеріал, двері, меблі для посуду, тару для зберігання, килими, особливо килими з натуральних волокон, таких як вовна і джутова тканина, пластики, деревину (в тому числі конструкційну деревину) і деревно-полімерний композит.

У конкретному варіанті здійснення Промисловий Матеріал є покритим. "Покриття" включає композиції, нанесені на субстрат, наприклад, фарби, протрави, лаки, політури, ґрунтовки, матові покриття, глясові покриття, настили, зовнішні покриття, брудовідштовхувальні покриття, вбирні шпаклівки для пористих субстратів, бетон, мармур, еластомерні покриття, мастики, ущільнювальні склади, герметик, покриття для плит і панелей, покриття для транспортування, меблеві покриття, покриття для дротяних котушок, покриття для мостів і резервуарів, фарби для поверхневої маркіровки, покриття для шкіри і засоби для її обробки, покриття для догляду за підлогами, паперові покриття, покриття для особистої гігієни [такі як для волосся, шкіри і нігтів], покриття з тканих і нетканих текстильних матеріалів, пігментні друкарські пасти, адгезивні покриття [наприклад, такі як матеріали, що самі клеються, і клейові засоби для вологого або сухого ламінування] і штукатурку.

Переважно "покриття" означає фарбу, лак, протраву, політуру або штукатурку; більш переважно "покриття" являє собою політуру, або, альтернативно, "покриття" може означати фарбу. Фарба може включати, наприклад, плівкоутворювальний матеріал і носій (який носій може бути водою і/або органічним розчинником) і необов'язково пігмент.

У доповнення до цього, "Промисловий Матеріал" включає клейові засоби, герметики, з'єднувальні матеріали, стики і ізоляційні матеріали.

"Деревина" повинна розумітися як така, що включає дерево і деревні продукти, наприклад: вироби з лісоматеріалів, пиломатеріали, клеєна фанера, плита з деревних ошуків, деревностружкова плита, багатошаровий брус, деревностружкові плити з орієнтованим розташуванням стружки, деревно-волокниста плита, деревностружкова плита, тропічна деревина, будівельний лісоматеріал, дерев'яні балки, залізничні шпали, компоненти мостових конструкцій, пристані, транспортні засоби, виготовлені з дерева, ящики, піддони, контейнери, телеграфні стовпи, дерев'яні огорожі, дерев'яна обшивка, вікна і двері, зроблені з дерева, клеєна фанера, деревностружкова плита, столлярні вироби, або дерев'яні продукти, які майже повсюдно застосовуються для будівництва будинків або веранд, для будівельних столлярних виробів або дерев'яних продуктів, які загалом використовуються для будівництва будинків, в тому числі конструкційної деревини, для будівельних і плотницьких робіт.

"Промисловий Матеріал" також включає такі деревні плити, як гіпсокартонні плити.

У ще одному подальшому аспекті винаходу представляються "Промислові Матеріали", що включають композицію, як тут що описується. У конкретному варіанті здійснення названі Промислові матеріали вибираються з групи, що складається з: деревини; деревно-полімерного композиту; фарби; паперу; і стінових плит. У конкретному варіанті здійснення названі Промислові матеріали включають деревину. Прикладами шляхів, якими Промисловий Матеріал може бути оброблений продуктом згідно з винаходом, є: введенням названого продукту в сам Промисловий Матеріал, поглинанням, просоченням, обробкою (в закритих системах під тиском або вакуумних системах) названого матеріалу названим фунгіцидом, зануренням або вимочуванням будівельного матеріалу, або нанесенням покриття на будівельний матеріал, наприклад, за допомогою пристрою для нанесення покриттів поливом, валиком, пензлем, розбризкувачем, шляхом розпилення, напилання, розсіювання або налиття.

Застосування мікрокапсул з повільним вивільненням дозволяє забезпечити більш тривалий період біологічного контролю в порівнянні з неінкапсульованими складами, і для продуктів, призначених для внесення в ґрунт, міра вимивання також може бути скорочена застосуванням таких мікрокапсул; останнє особливо справедливе для таких активних сполук з помітною розчинністю у воді, представлених в межах цього винаходу, в зв'язку з чим їх істотна розчинність у воді надає їм здатність до вимивання, коли вони застосовуються в неінкапсульованій формі. У конкретному варіанті здійснення, де мікрокапсули суспендовані у водному середовищі, що включає суспензію неінкапсульованого агрохімічного препарату, можуть бути досягнуті як швидке зниження активності, так і пролонгований період біологічного контролю, зокрема для інсектицидів. Інші варіанти застосування включають введення таких продуктів в матеріали, де бажане повільне виділення водорозчинного матеріалу, наприклад, для обробки водних об'єктів

і додавання до центрального блоку іригаційних систем, де великі об'єми води швидко вимивають активні матеріали.

Мікрокапсульні суспензії, отримані таким чином, можуть бути застосовані нормальним для таких продуктів способом, тобто упаковкою суспензії в бак оприскувача або інший розпилювальний пристрій, в якому вона змішується з водою з утворенням придатної до розпилення суспензії. Ряд способів нанесення може бути застосований для внесення таких мікрокапсул в ґрунт, в тому числі передпосівне і післяпосівне внесення або у вигляді розбавленого оприскування, або як більш концентроване зрошування, включаючи пряме внесення в ямки для посадки. Нанесення може бути виконане також в лотку з розсадою і т.д. перед пересадкою рослин. Для захисту від термітів мікрокапсули згідно з цим винаходом можуть бути нанесені у вигляді зрошування ґрунту відразу під підмурівком, у вигляді бар'єрного периметра в режимі "вирити траншею і обробити" по зовнішній стороні підмурівків, або нанесення безпосередньо на бетон. Альтернативно, суспензія мікрокапсул може бути перетворена в сухий мікрокапсульний продукт за допомогою розпилювального сушіння або іншими відомими способами, і отриманий матеріал упаковується в сухому вигляді.

Повинно бути зрозуміло, що є багато аспектів даного винаходу. В одному аспекті він стосується продукту, що включає мікрокапсули, які самі по собі включають

(a) полімерну оболонку; і

(b) серцевину, яка включає агрохімічний препарат, який має температуру плавлення вище 25 °C, відмінний тим, що агрохімічний препарат диспергований як тверда речовина в гідрофобному матеріалі, який має температуру плавлення вище або рівну 25 °C, але який не виявляє температури склування.

Інші аспекти і переваги наведені нижче. Протягом всього опису цього винаходу, де вживається термін "рідина", що не змішується з водою, така також включає гідрофобні плавкі тверді речовини в стані вище температури їх плавлення, і суміші таких гідрофобних плавких твердих речовин (в стані вище температури їх плавлення) з рідинами, що не змішуються з водою.

Мікрокапсульна композиція, в якій мікрокапсули включають твердий агрохімічний препарат, диспергований в (дисперсній) матриці, яка є щонайменше частково твердою і яка розподілена у всьому об'ємі мікрокапсул, в якій мікрокапсули суспендовані у водному середовищі під час їх формування.

Мікрокапсульна композиція, як описана вище, в якій агрохімічний препарат є твердим при температурі навколишнього середовища і диспергований всередині капсул в органічному матеріалі, який не є розчинником.

Мікрокапсульна композиція, як описана вище, і спосіб її приготування, як описаний вище, в якому мономер присутній в дисперсній фазі і зазнає полімеризації з утворенням (дисперсної) матриці.

Мікрокапсульна композиція, як описана вище, в якій рідина, що не змішується з водою являє собою реакційноздатний мономер, що містить вінільні фрагменти.

Мікрокапсульна композиція, як описана вище, і спосіб її приготування, як описаний вище, в якій твердий агрохімічний препарат диспергований всередині рідини, в якій розчинений реагент, і в якій рідина і реагент вводяться в реакцію з утворенням (дисперсної) матриці.

Мікрокапсульна композиція, як описана вище, в якій рідина, що не змішується з водою являє собою реагент з другою реакційноздатною часткою, за допомогою якої формується (дисперсна) матриця.

Мікрокапсульна композиція, як описана вище, в якій твердий агрохімічний препарат диспергований всередині рідині, що по суті не змішується з водою, яка зберігається всередині мікрокапсули.

Мікрокапсульна композиція, як описана вище, в якій твердий агрохімічний препарат диспергований всередині матеріалу, який підтримується при температурі вище його температури плавлення під час обробки, і потім залишається для затвердження.

Мікрокапсульна композиція, як описана вище, в якій рідина, що не змішується з водою являє собою тверду речовину при температурі навколишнього середовища, і процес проводиться при температурі вище температури плавлення рідини, що не змішується з водою, формуючи матрицю при охолодженні нижче температури плавлення. Наприклад, коли застосовується віск для формування матриці.

Мікрокапсульна композиція, як описана вище, в якій по суті рідина, що не змішується з водою являє собою або включає другий агрохімічний препарат.

Мікрокапсульна композиція, як описана вище, в якій один або більше агрохімічних препаратів присутній(-ні) в суцільній водній фазі [або у вигляді твердої дисперсії, рідкої дисперсії, або у вигляді розчину у водній фазі].

Мікрокапсульна композиція, як описана вище, в якій твердий агрохімічний препарат, який присутній в суцільній водній фазі, являє собою той же самий твердий агрохімічний препарат, як такий, який диспергований в мікрокапсулах.

Мікрокапсульна композиція, як описана вище, в якій пестицид являє собою тіаметоксам.

Застосування мікрокапсульної композиції, як описано вище, для контролю швидкості виділення пестициду, тим самим забезпечуючи пролонгований період біологічного контролю.

Застосування мікрокапсульної композиції, як описано вище, для контролю швидкості виділення пестициду, тим самим забезпечуючи скорочення вимивання пестициду.

Мікрокапсульна композиція, як описано вище, в якій композиція є такою на водній основі (капсули, дисперговані у воді).

Мікрокапсульна композиція, як описано вище, в якій композиція являє собою сухий продукт, отриманий таким способом сушіння, як розпилювальне сушіння або ліофільне сушіння виморожу-

ванням, або за допомогою відповідного способу концентрування і кінцевого висушування.

Мікрокапсульна композиція, як описано вище, де сполука, що формує (дисперсну) матрицю (переважно полімер) зазнає відділення всередині мікрокапсули шляхом видалення леткого розчинника для цієї сполуки.

Застосування мікрокапсульної композиції, як описано вище, для підвищення безпеки агрохімічного препарату або для виробника, користувача, або для навколишнього середовища.

Спосіб формування мікрокапсульної композиції, як описано вище, в якому (дисперсна) матриця виходить або перед формуванням капсули, під час формування капсули, або після формування капсули.

Спосіб формування мікрокапсульної композиції, як описано вище, в якому (дисперсна) матриця формується шляхом реакції поліконденсації на поверхні розділу фаз.

Спосіб, як описаний вище, в якому щонайменше один реагент для реакції поліконденсації присутній в дисперсній [органічній] фазі, і щонайменше один реагент для реакції поліконденсації присутній в суцільній [водній] фазі.

Спосіб, як описаний вище, в якому реагенти для реакції поліконденсації присутні тільки в дисперсній фазі.

Нижченаведені приклади наведені в порядку ілюстрації і жодним чином не для обмеження винаходу, в яких багато які зразки капсул охарактеризовані по їх показнику VMD [усереднений діаметр по об'єму].

Приклади 1a-1j

Нижченаведені приклади демонструють, що тіаметоксам може бути суспендований в плавкій гідрофобній твердій речовині, з подальшим інкапсулюванням всередині полісечовинної оболонки, в якій ізоціанатні частинки для формування полісечовинної оболонки розчинені в плавкій гідрофобній твердій речовині. Такі композиції не є тривіальними для успішного приготування внаслідок високої розчинності тіаметоксаму у воді (4,1 г/л при температурі 20 °C), яка означає існування у частинок тіаметоксаму тенденції до переходу у водну фазу під час процесу емульгування і/або перед затвердженням плавкої гідрофобної твердої речовини і завершенням формування стінки мікрокапсули. Запобігання надмірному переходу частинок тіаметоксаму у водну фазу є особливо складним для цього типу композиції внаслідок застосування підвищених температур під час процесу емульгування.

Тіаметоксам був інкапсульований з використанням наступного способу згідно з рецептурами,

приведеними в Таблиці 1. Спочатку тіаметоксам (заздалегідь подрібнений за допомогою подрібнювача в повітряному струмені або подібного) був диспергований в плавкій гідрофобній твердій речовині (віск) в присутності маслорозчинного диспергатора; це диспергування було проведено з використанням високого зсувного зусилля при температурі типово на 10-20 °C вище температури плавлення плавкої гідрофобної твердої речовини. Потім в суспензії тіаметоксаму був розчинений ізоціанат. Ця суспензія була потім емульгована у водному розчині полівінілового спирту (емульгування було проведено при температурі типово на 10-20 °C вище температури плавлення воску). Додаткова вода була додана для зниження температури емульсії, і швидке охолодження було досягнуте зануренням емульсії у водно-крижану баню (при підтримці постійного перемішування). Водний розчин поліфункціонального аміну був доданий безпосередньо після ініціювання процесу охолодження, і охолодження було продовжене, поки віск не затвердів. Отримані капсульні композиції були охарактеризовані по їх показниках VMD.

Парафіновий віск (температура плавлення 53-57 °C) і бджолиний віск (синтетичний, температура плавлення 61-65 °C) були придбані у фірми Aldrich.

Ланолін (температура плавлення 38-44 °C) був придбаний у фірми Acros.

PB3™ (температура плавлення 38-44 °C) являє собою суміш рослинної олії і гідрованої рослинної олії, придбану у фірми Aarhus.

Докозан (температура плавлення 42 °C) виробляється фірмою Sigma-Aldrich.

Solvesso® 100 являє собою ароматичний вуглеводневий розчинник, що поставляється фірмою Exxon.

Рапсова олія (з Brassica rapa) було поставлене фірмою Fluka.

Cropspray® 7N являє собою мінеральне масло, що поставляється фірмою Sun Oil Company.

Agrimer® AL22 і AL30 являють собою алкіловані вінілпіролідонові співполімери, що поставляються фірмою ISP.

Solsperse® 17000 являє собою полімерний диспергатор, що поставляється фірмою Lubrizol.

Desmodur® Z4470 являє собою тример ізофторондіізоціанату, що поставляється фірмою Bayer у вигляді 70 %-ного розчину в Naphtha 100.

Desmodur® W являє собою 4,4'-метиленбіс(циклогексилізоціанат), що поставляється фірмою Bayer.

Gohsenol® GL05 являє собою полівініловий спирт, що поставляється фірмою Nippon Gohsei.

Таблиця 1

Компонент (вагових процентів)	1a	1b	1c	1d	1e	1f
Тіаметоксам	10	10	10	10	10	10
Agrimer AL-30	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Бджолиний віск	9,2	9,2	9,2	-	-	-
Ланолін	-	-	-	9,2	9,2	9,2
Desmodur Z4470 SN	1,5	3,2	7,1	1,5	3,2	7,1
Gohsenol GL05	2,7	2,7	2,7	5,4	5,4	5,4
Діетилентриамін	0,16	0,33	0,74	0,16	0,33	0,74
Вода (для емульгування)	44	44	44	41,3	41,3	41,3
Вода (для охолодження)	До 100 %	До 100 %	До 100 %	До 100 %	До 100 %	До 100 %
VMD (мкм)	31,7	29,0	39,7	22,1	23,6	20,14

Компонент (вагових процентів)	1g	1h	1i	1j
Тіаметоксам	10	10	10	10
Agrimer AL-30	0,8	0,8	0,8	0,8
PB3	9,2	9,2	9,2	-
Парафіновий віск	-	-	-	9,2
Desmodur Z4470 SN	1,5	3,2	7,1	-
Desmodur W	-	-	-	2,2
Gohsenol GL05	2,7	2,7	2,7	2,7
Діетилентриамін	0,16	0,33	0,74	0,64
Вода (для емульгування)	44	44	44	44
Вода (для охолодження)	До 100 %	До 100 %	До 100 %	До 100 %
VMD (мкм)	21,1	28,2	19,7	84,1

Приклади 2а-2с

Нижченаведені приклади демонструють, що плавка гідрофобна тверда речовина, що міститься всередині капсул, може складатися із змішаної системи "віск/розчинник".

Тіаметоксам був інкапсульований згідно з рецептурами, наведеними в Таблиці 2, з використанням тієї ж методології, як в Прикладах 1, але з додатковою стадією розчинення розчинника в суспензії тіаметоксаму у воску перед емульгуванням.

Таблиця 2

Компонент (вагових процентів)	2a	2b	2c
Тіаметоксам	9,1	9,1	9,1
Agrimer AL-30	0,73	0,73	0,73
PB3	-	-	8,37
Парафіновий віск	8,37	-	-
Бджолиний віск	-	8,37	-
Solvesso 100	1,7	1,7	1,7
Desmodur Z4470 SN	3,2	3,2	3,2
Gohsenol GL05	2,7	2,7	2,7
Діетилентриамін	0,33	0,33	0,33
Вода (для емульгування)	44	44	44
Вода (для охолодження)	До 100 %	До 100 %	До 100 %
VMD (мкм)	63,3	36,9	25,8

Приклади 3а-3б

Нижченаведені приклади демонструють, що плавка гідрофобна тверда речовина, що міститься всередині капсул, може складатися із змішаної системи "віск/розчинник"; в цих прикладах внутрішній вміст капсул включає суміш середовищ для подрібнення, в кожній з яких тіаметоксам був диспергований перед змішуванням середовищ для подрібнення.

Тіаметоксам був інкапсульований з використанням наступного способу згідно з рецептурами, наведеними в Таблиці 3. Тонкоподрібнена суспензія тіаметоксаму в розчиннику, що по суті не змішується з водою, була змішана з суспензією тіаметоксаму у воску при температурі вище температури плавлення воску. Інкапсульовання було потім проведено згідно з способом, описаним в Прикладах 1.

Таблиця 3

Компонент (вагових процентів)	Середовище для подрібнення 1	Середовище для подрібнення 2	Середовище для подрібнення 3	3a	3b
Тіаметоксам	50	50	50	-	-
Agrimer AL-30	4	-	-	-	-
Agrimer AL-22	-	5	-	-	-
Solsoerse 17000	-	-	5	-	-
Ланолін	46	-	-	-	-
Cropspray 7N	-	45	-	-	-
Рапсова олія	-	-	45	-	-
Середовище для подрібнення 1	-	-	-	16	12
Середовище для подрібнення 2	-	-	-	4	-
Середовище для подрібнення 3	-	-	-	-	8
Desmodur W	-	-	-	2,2	-
Desmodur Z4470SN	-	-	-	-	3,2
Gohsenol GL05	-	-	-	5,4	5,4
Діетилентриамін	-	-	-	0,64	0,33
Вода (для емульгування)	-	-	-	41,3	41,3
Вода(для охолодження)	-	-	-	До 100 %	До 100 %
VMD (мкм)	-	-	-	10,7	15,0

Приклад 4

Нижченаведений приклад демонструє, що тіаметоксам може бути суспендований у воску, з подальшим інкапсулюванням всередині полісечовинної оболонки, в якій ізоціанатні компоненти для формування полісечовинної оболонки додаються до водної емульсії диспергованого тіаметоксаму у воску після затвердження воску. Цей приклад також використовує новий спосіб охолодження, який дозволяє забезпечити більш високу концентрацію тіаметоксаму, що отримується в кінцевій композиції.

Тіаметоксам був інкапсульований з використанням наступного способу згідно з рецептурами, наведеними в Таблиці 4. Спочатку тіаметоксам (заздалегідь подрібнений за допомогою подрібнювача в повітряному струмені або подібного) був диспергований у воску в присутності маслорозчинного диспергатора; ця дисперсія була отримана з використанням високого зсувного зусилля при температурі типово на 10-20 °C вище температури плавлення воску. Ця дисперсія (суспензія) була потім емульгована у водному розчині полівінілового спирту (емульгування було проведено при температурі типово на 10-20 °C вище температури плавлення воску). Емульсія була потім швидко охолоджена до температури нижче температури плавлення воску шляхом додавання до емульсії сухого льоду, перемішування протягом всієї операції за допомогою змішувача з низьким зсувним навантаженням.

Коли емульсія досягла температури навколишнього середовища, був доданий ізоціанат при перемішуванні з низьким зсувним навантаженням.

Через 35 хвилин водний розчин поліфункціонального аміну був доданий при перемішуванні, що продовжується.

Таблиця 4

Приклад	4
Тіаметоксам технічний	13,73
Agrimer AL30	1,10
Docosane	12,63
Gohsenol GL05	3,66
Вода (для емульгування)	До 100 %
Desmodur W	6,4
Діетилентриамін	2,1
VMD (мкм)	10,0

Приклад 5

Нижченаведений приклад демонструє, що мікрокапсули, приготовані згідно з Прикладами 1-3, є стабільними при високотемпературному зберіганні.

Композиції, приготовані згідно з прикладами 1-3, зберігалися протягом до 3 тижнів при температурі 50 °C, під час якого вони по суті не виявили змін в розмірі частинок; результати наведені нижче в Таблицях 5 і 6.

Таблиця 5

Приклад	1a	1b	1c	1d	1e	1f
Початкове значення VMD (мкм)	31,7	29,0	39,7	22,1	23,6	20,14
Значення VMD через 3 тижні зберігання при температурі 50 °C (мкм)	32,6	27,9	37,1	24,6	24,8	23,8

Таблиця 6

Приклад	1g	1h	1i	2a	2c	3b
Початкове значення VMD (мкм)	21,1	28,2	19,7	63,3	25,8	15,0
Значення VMD через 1 тижні зберігання при температурі 50 °C (мкм)	21,7	29,3	20,8	63,5	26,3	16,9

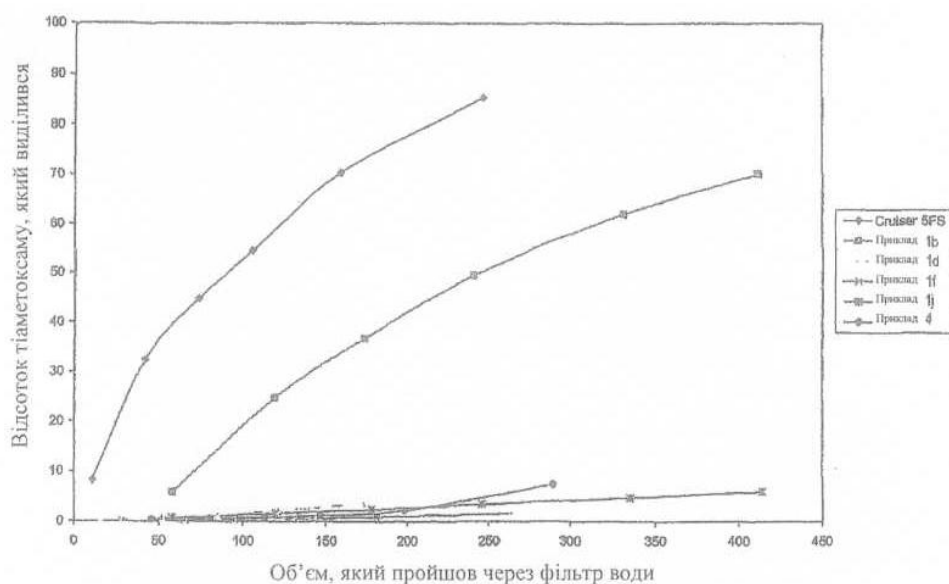
Приклад 6

Цей приклад демонструє, що обробки насіння, що включають інкапсульовані суспензії тіаметоксаму у воску, показують посилений контроль виділення тіаметоксаму в порівнянні з неінкапсульованим тіаметоксамом в формі продукту CruiserTM 5FS (суспензія концентрату, що містить 500 г/л тіаметоксаму).

Інкапсульовані суспензії тіаметоксаму у воску були змішані з покривним полімером SpectrumTM 300C, і нанесені на насіння маїсу в пристрої для

протравлення насіння, щоб створити концентрацію тіаметоксаму 1,25 мг і 0,625 мг продукту SpectrumTM 300C на насінину.

Десять оброблених насінин були вміщені в приблизно 80 г ґрунту у лійці Бюхнера (розмір пор 2, діаметр 11 см) і покриті додатковими 35 г ґрунту і фільтрувальним папером. На фільтрувальний папір були набризані відміряні кількості води, і елюент був зібраний, зважений і проаналізований на вміст тіаметоксаму. Отримані дані швидкості виділення показані на Фіг. 1.



Фіг. 1