



УКРАЇНА

(19) UA (11) 74775 (13) C2
(51) МПК
A01N 57/20 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНА ВОДНА КОМПОЗИЦІЯ МОНОЕТАНОЛАМОНІЄВОЇ СОЛІ N-ФОСФОНОМЕТИЛГЛІЦИНУ ТА СПОСІБ БОРОТЬБИ З НЕБАЖАНИМИ РОСЛИНАМИ

1

(21) 2001064346
(22) 19.11.1999
(24) 15.02.2006
(86) PCT/US99/27602, 19.11.1999
(31) 60/109,532
(32) 23.11.1998
(33) US
(46) 15.02.2006, Бюл. № 2, 2006 р.
(72) Райт Деніел Р., US
(73) МОНСАНТО КО., US
(56) EP 0 364 202, B1, 23.08.1995
US 4 405 531, A, 20.09.1983
US 5 750 468, A, 12.05.1998
WO 9632839, A2, 24.10.1996
(57) 1. Гербіцидна композиція, що містить водний розчин моноетаноламонієвої солі N-фосфонометилгліцину в концентрації від приблизно 40 до приблизно 48% мас. кислотного еквівалента N-фосфонометилгліцину.
2. Композиція за п. 1, яка відрізняється тим, що додатково містить поверхнево-активний компонент у розчині або у стабільній дисперсії у воді, що включає одну або більше поверхнево-активних речовин у загальній кількості від приблизно 20 до приблизно 200г/л композиції, причому вказаний поверхнево-активний компонент вибирають таким чином, щоб композиція мала точку помутніння не нижчу ніж приблизно 50°C.
3. Композиція за п. 2, яка відрізняється тим, що вказаний поверхнево-активний компонент вибрано таким чином, що у композиції не виявлено кристалізації вказаного N-фосфонометилгліцину або його солі при зберіганні при температурі, не нижчій ніж приблизно 0°C, протягом періоду приблизно до 7 днів.
4. Композиція за п. 2, яка відрізняється тим, що загальна кількість поверхнево-активної речовини складає від приблизно 60 до приблизно 200г/л композиції.
5. Композиція за будь-яким з пп. 1-4, яка відрізняється тим, що концентрація моноетаноламонієвої солі N-фосфонометилгліцину вища, ніж максимальна концентрація, яка б забезпечила прийнятну стійкість при зберіганні, якби весь N-фосфонометилгліцин був би присутнім у вигляді іншої ізопропіламонієвої солі.

2

6. Композиція за будь-яким з пп. 1-4, яка відрізняється тим, що концентрація поверхнево-активної речовини, виражена в г/л, вища, ніж максимальна концентрація, яку можна було б досягти, якби весь N-фосфонометилгліцин був би присутнім у вигляді іншої ізопропіламонієвої солі.
7. Композиція за будь-яким з пп. 1-4, яка відрізняється тим, що має в'язкість, меншу, ніж в іншій аналогічній композиції, в якій весь N-фосфонометилгліцин присутній у вигляді іншої ізопропіламонієвої солі.
8. Спосіб боротьби з небажаними рослинами, що включає розчинення у прийнятному об'ємі води гербіцидно ефективною кількістю композиції за будь-яким з пп. 1-4 і нанесення композиції на листя рослини або рослин.
9. Гербіцидний концентрат, що включає
(1) воду;
(2) моноетаноламонієву сіль N-фосфонометилгліцину в розчині у вказаній воді в кількості від приблизно 40 до приблизно 48% мас. кислотного еквівалента N-фосфонометилгліцину; і
(3) поверхнево-активний компонент у розчині або стабільній дисперсії у вказаній воді, що включає одну або більше поверхнево-активних речовин у загальній кількості від приблизно 20 до приблизно 200г/л композиції, причому вказаний поверхнево-активний компонент вибирають таким чином, щоб композиція мала точку помутніння, не нижчу ніж приблизно 50°C, і вказаний поверхнево-активний компонент переважно включав одну або більше поверхнево-активних речовин, кожна з яких має молекулярну структуру, що включає
(1) гідрофобну частину, що має одну або множину незалежно насичених або ненасичених, розгалужених або нерозгалужених, аліфатичних, аліциклічних або ароматичних C₃₋₁₈ гідрокарбільних або гідрокарбіліденових груп, сполучених за допомогою зв'язків у кількості від 0 до приблизно 7, вибраних з простих ефірних, тіоефірних, сульфоксидних, складноефірних, тіоскладноефірних і амідних зв'язків, при цьому вказана гідрофобна частина містить у цілому J від приблизно 8 до приблизно 24 атомів вуглецю, і
(2) гідрофільну частину, що включає

(13) C2

(11) 74775

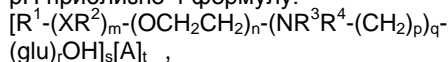
(19) UA

(i) аміногрупу, яка є катіонною або може бути протонувана до катіонної, що має від 0 до 3 безпосередньо приєднаних до неї оксіетиленових груп або поліоксіетиленових ланцюгів, причому вказані оксіетиленові групи або поліоксіетиленові ланцюги включають у середньому не більше ніж E число оксіетиленових одиниць на молекулу поверхнево-активної речовини, так що $E+J=25$, і/або

(ii) глікозидну або поліглікозидну групу, що включає у середньому не більше ніж приблизно 2 глікозидні одиниці на молекулу поверхнево-активної речовини,

причому гідрофобна частина приєднується (а) безпосередньо до аміногрупи вказаної гідрофільної частини, (b) до вказаної гідрофільної частини за допомогою ефірного зв'язку, що включає атом кисню однієї з вказаних оксіетиленових груп або кінцевої оксіетиленової одиниці одного з вказаних поліоксіетиленових ланцюгів або (c) до вказаної гідрофільної частини за допомогою ефірного зв'язку з однією з вказаних глікозидних одиниць.

10. Гербіцидний концентрат за п. 9, який **відрізняється** тим, що вказаний поверхнево-активний компонент переважно включає одну або більше поверхнево-активних речовин, що мають при рівні рН приблизно 4 формулу:



де R^1 є воднем або C_{1-18} гідрокарбілом, кожний X є ефірний, тіоефірний, сульфоксидний, складноефірний, тіоскладноефірний або амідний зв'язок,

кожний R^2 є незалежно C_{3-6} гідрокарбіліденом, m дорівнює середньому числу від 0 до приблизно 8,

загальна кількість атомів вуглецю у групі $R^1-(XR^2)_m$ складає від приблизно 8 до приблизно 24,

n дорівнює середньому числу від 0 до приблизно 5,

R^3 і R^4 є незалежно воднем або C_{1-4} алкілом,

$p=2-4$, $q=0$ або 1,

glu є глюкозидною одиницею,

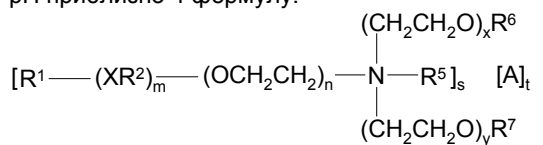
s дорівнює середньому числу від 1 до приблизно 2,

A - аніонна частина,

t дорівнює цілому числу від 1 до 3 і $t=0$ або 1, так що підтримується електронейтральність.

11. Гербіцидний концентрат за п. 10, який **відрізняється** тим, що R^1 - C_{8-18} аліфатичний, насичений або ненасичений, лінійний або розгалужений гідрокарбильний ланцюг, m , n і q дорівнюють 0, s дорівнює 1 і t дорівнює 0.

12. Гербіцидний концентрат за п. 9, який **відрізняється** тим, що вказаний поверхнево-активний компонент переважно включає одну або більше поверхнево-активних речовин, що мають при рівні рН приблизно 4 формулу:



де R^1 є воднем або C_{1-18} гідрокарбілом, кожний X - ефірний, тіоефірний, сульфоксидний, складноефірний, тіоскладноефірний або амідний зв'язок,

кожний R^2 є незалежно C_{3-6} гідрокарбіліденом, m дорівнює середньому числу від 0 до приблизно 8,

загальна кількість атомів вуглецю J в групі $R^1-(XR^2)_m$ складає від приблизно 8 до приблизно 24, n дорівнює середньому числу від 0 до приблизно 5,

R^5 є воднем, C_{1-4} алкілом, аніонною окисною групою або аніонною групою $-(CH_2)_uC(O)O$, де $u=1-3$, R^6 і R^7 є незалежно воднем або C_{1-4} алкілом,

x і y - середні величини, так що $x+y+n$ складає не більше, ніж число E , де $E=25-J$,

A - аніонна частина,

s дорівнює цілому числу від 1 до 3 і $t=0$ або 1, так що підтримується електронейтральність.

13. Гербіцидний концентрат за п. 12, який **відрізняється** тим, що R^1 є C_{8-18} аліфатичний, насичений або ненасичений, лінійний або розгалужений гідрокарбильний ланцюг і $m=0$.

14. Гербіцидний концентрат за п. 12, який **відрізняється** тим, що R^1 є C_{8-18} аліфатичний, насичений або ненасичений, лінійний або розгалужений гідрокарбильний ланцюг, m дорівнює від 0 приблизно до 5, кожна група $-XR^2-$ є групою $-OCH(CH_2)CH_2-$ і $n=0$.

15. Гербіцидний концентрат за п. 12, який **відрізняється** тим, що R^1 - C_{8-18} аліфатичний, насичений або ненасичений, лінійний або розгалужений гідрокарбильний ланцюг, $m=1$, X - ефірний зв'язок, R^2 є n -пропіленом і $n=0$.

16. Гербіцидний концентрат за будь-яким з пп. 13-15, який **відрізняється** тим, що x і y дорівнюють 0, R^5 , R^6 і R^7 є незалежно C_{1-4} алкілом і $t=1$.

17. Гербіцидний концентрат за будь-яким з пп. 13-15, який **відрізняється** тим, що $x+y$ дорівнює 2 або більше, R^5 і R^7 є воднем і $t=1$.

18. Гербіцидний концентрат за будь-яким з пп. 13-15, який **відрізняється** тим, що R^5 є аніонноокисною групою і $t=0$.

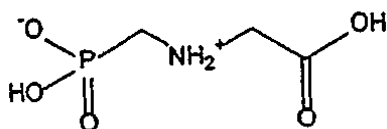
19. Гербіцидний концентрат за будь-яким з пп. 13-15, який **відрізняється** тим, що R^5 є аніонною групою $-CH_2C(O)O$, x і y дорівнюють 0 і $t=0$.

20. Гербіцидний концентрат за п. 12, який **відрізняється** тим, що R^1 - C_{8-18} аліфатичний, насичений або ненасичений, лінійний або розгалужений гідрокарбильний ланцюг, $m=1$, X є ефірним зв'язком, R^2 є n -пропіленом, $n=0$, x і y дорівнюють 0, R^5 є воднем або C_{1-4} алкілом, R^6 і R^7 є незалежно C_{1-4} алкілом і $t=1$.

21. Гербіцидний концентрат за п. 12, який **відрізняється** тим, що R^1 є воднем, m дорівнює від приблизно 3 до приблизно 8, кожна група $-XR^2-$ є групою $-OCH(CH_3)CH_2-$, x і y дорівнюють 0, R^5 , R^6 і R^7 є незалежно C_{1-4} алкілом і $t=1$.

Даний винахід відноситься до гербіцидних композицій, призначених для застосування й-сільському господарстві і в пов'язаних з ним галузях промисловості. Більш конкретно, даний винахід відноситься до водних концентрованих композицій, що містять в якості активного інгредієнта сіль гербіциду гліфосату (N-фосфометилгліцину) і до способу знищення або придушення небажаної вегетації з використанням таких композицій.

Гліфосат являє собою добре відомий в даній області техніки ефективний післясходовий гербіцид, діючий на листя після їх появи. У своїй кислотній формі гліфосат має формулу (I):

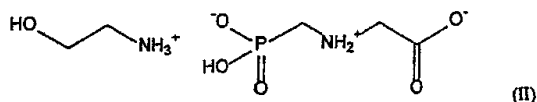


і відносно нерозчинний у воді (1,16ваг.% при 25°C). У зв'язку з цим, звичайно його готують у вигляді солі, яка повинна бути розчинна у воді.

Можуть бути приготовані одноосновні, двоосновні і триосновні солі гліфосату, однак в основному переважно виготовляти гліфосат і вносити його на рослини у вигляді одноосновної солі. Сіль гліфосату, що найбільш широко використовується є сіль моно(ізопропіламонію), яку часто позначають як сіль ІПА (IPA), Комерційні гербіциди компанії Монсанто (Monsanto), що містять ІПА сіль гліфосату як активний інгредієнт, включають гербіциди Roundup®, Roun-Ultra, Roundup® Xtra і Rodeo®. Всі вказані композиції, що включають водний розчин концентрату (SL), в основному призначені для розбавлення водою користувачем перед їх застосуванням для обробки листя. Інші солі гліфосату, які також є на ринку і готуються у вигляді SL композицій, включають сіль моно(триметилсульфонію), що часто указується в скороченому вигляді як сіль ТМС (TMS), яка використовується, наприклад, в гербіциді Тачдаун® (Touchdown®) компанії Зенека (Zeneca).

Різні солі гліфосату, способи отримання солей гліфосату, композиції, що містять гліфосат або його солі, а також способи застосування гліфосату або його солей для знищення або боротьби з бур'янами і іншими рослинами, розкриті в патентах США №4507250 (Bakel), 4481026 (Prisbylla), 4405531 (Franz), 4315765 (Large), 4140513 (Prill), 3977860 (Franz), 3853530 (Franz) і 3799758 (Franz).

До числа водорозчинних солей гліфосату, відомих в літературі, але таких, що ніколи не використовувалися в комерційному варіанті до дати реєстрації пріоритету даної заявки, входить сіль моноетаноламонію (MEA), яка має структуру, що описується формулою (II):



і яка при значенні рН близько 4 у водному розчині представлена переважно в іонній формі. Вказана сіль розкрита, наприклад, у вказаному вище патенті США №4405531 (Franz) як один з представників дуже довгого списку солей гліфосату на основі органічного амонію, гербіцидів, що використовуються як гербіциди, і як приклад моноалканоламонієвої солі включена до складу «особливо переважних» сполук, що розкриваються в патенті. Водний розчин MEA солі гліфосату може бути отриманий при взаємодії приблизно рівних кількостей гліфосату у вигляді кислоти і моноетаноламіну у водному середовищі. Вказана реакція є екзотермічною.

Дуже небагато які гербіциди знайшли комерційне застосування у вигляді своїх MEA солей. Зокрема, це клопіралід (Clopyralid) (3,6-дихлор-2-піридинкарбонова кислота), яка, будучи введеною до складу деяких гербіцидних продуктів у вигляді MEA солі, продається компанією ДауЕланко (DowElanco) під торгової маркою Лонтрел® (Lontrel®).

MEA сіль гліфосату має молекулярну вагу 230, що дуже близько до молекулярної ваги солі ІПА солі гліфосату (228).

У рівні техніки немає даних про розчинність MEA солі гліфосату у воді, але її легко можна визначити за допомогою відомих процедур. Аналогічно, водні розчини MEA солі гліфосату в концентраціях більших, ніж приблизно 40ваг.%, також не були конкретно розкриті, так що про які-небудь незвичайні або несподівані властивості таких розчинів досі невідомо. Потрібно зазначити, що концентрація, що виражається в описі винаходу у вигляді вагових процентів, відноситься до вагових частин солі або кислотного еквівалента на 100 вагових частин розчину.

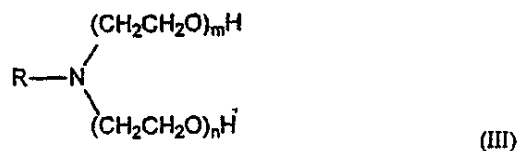
У даному винаході визначена розчинність MEA солі гліфосату, яка в очищеній воді при 20°C становить приблизно 64% по вазі, що відповідає приблизно 47% кислотному еквіваленту гліфосату (к. екв.) по вазі. Вказана величина дуже близька до розчинності ІПА солі. Таким чином, простий водний розчин концентрату MEA солі гліфосату може бути легко отриманий в концентрації, наприклад, 46ваг.% к. екв., порівнянних з комерційно доступним варіантом ІПА солі гліфосату, яка постачається компанією Монсанто (Monsanto) у вигляді концентрату водного розчину під назвою MON 0139.

Основна перевага ІПА солі в порівнянні з іншими солями гліфосату відноситься до хорошої сумісності композицій концентрату водного розчину такої солі з великим числом поверхово-активних речовин. У основному гліфосатні солі вимагають наявності відповідної поверхово-активної речовини для досягнення кращої форми гербіцидного продукту. Поверхово-активні речовини можуть бути введені в склад концентрату, або вони можуть бути додані користувачем у вже розведену композицію для обприскування. Вибір поверхово-активної речовини має велике значення для загального вигляду гербіцидної композиції. Так, наприклад, у великому дослідженні, привведеному в літературі (Wyrill і Burnside, Weed Science, 1977, volume 25, pages 275-287) було показано

наявність істотних варіацій для різних поверхово-активних речовин з точки зору їх здатності підвищувати гербіцидну ефективність композицій гліфосату у разі застосування їх у вигляді ІПА солі.

Якщо не торкатися моментів більш загального характеру, то потрібно зазначити, що відносна здатність різних поверхово-активних речовин підвищувати ефективність гербіцидних композицій гліфосату надзвичайно непередбачувана.

Поверхово-активні речовини, що володіють потрібною здатністю підвищувати гербіцидну ефективність композицій гліфосату, відносяться в основному, хоч не виключно, до катіонних поверхово-активних речовин, які включають поверхово-активні речовини, утворюючи катиони у водному розчині або дисперсії при значенні рН приблизно 4-5, що характерно для SL композицій одноосновних солей гліфосату. Такими прикладами є довго ланцюгові (в типовому випадку від C_{12} до C_{18}) поверхово-активні речовини на основі третинних алкіламінів і поверхово-активні речовини на основі четвертинного алкіламонію. Термін «алкіл», що застосовується в контексті даного опису для позначення структур поверхово-активних речовин, включає ненасичені і насичені вуглеводневі (гідрокарбильні) ланцюги. Найчастіше використовуваною в композиціях концентрату водного розчину ІПА солі гліфосату поверхово-активною речовиною з групи третинного алкіламіну є високогідрофільна поверхово-активна речовина поліоксіетилен(15)амін талових кислот, тобто амін талової кислоти, що містить в цілому приблизно 15 молей етиленоксиду в двох полімеризованих етиленоксидних ланцюгах, приєднаних до аміногрупи, як показано в формулі (III):

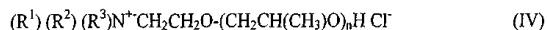


де R означає суміш переважно C_{16} і C_{18} алкільних і алкенільних ланцюгів, талових похідних і сума $m+n$ являє собою середнє число, рівне приблизно 15.

Для певних застосувань була показана бажаність використання трохи менш гідрофільних алкіламінових поверхово-активних речовин, зокрема, таких, які включають менше за приблизно 10 молей етиленоксиду, як показано в патенті США №5668085 (Forbes et. al.), наприклад, поліоксіетилен(2)кокоамін. У вказаному патенті розкриваються як ілюстративний приклад водні композиції, які включають таку поверхово-активну речовину разом з ІПА, амонієвою і калієвою солями гліфосату.

Була розкрита множина поверхово-активних речовин на основі четвертинного амонію, які можуть використовуватися як компоненти композицій концентрату водного розчину ІПА солі гліфосату. Приведені для наочності приклади включають поліоксіетилен(2)кокоамонію хлорид, розкритий в Європейському патенті №0274369, поліоксіетилен(15)кокоамонію хлорид, розкритий в патенті США №5317003, і різні розкриті в патенті США

№5464807 сполуки четвертинного амонію формули (IV):



де R^1 , R^2 і R^3 являють собою, кожний, C_{1-3} алкільна групи і означає середнє число від 2 до 20.

У РСТ публікації # 97/16969 розкриваються композиції концентрату водного розчину гліфосату в формі ІПА солей, солей метиламонію і діамонію, що включають поверхово-активну речовину на основі четвертинного амонію і сіль кислоти і первинної, вторинної або третинної алкіламінової сполуки.

Інші катіонні поверхово-активні речовини, які прийняті для використання в композиціях концентрату водного розчину солей гліфосату, включають ті поверхово-активні речовини, які були розкриті в РСТ публікації №WO95/33379. Крім того, в РСТ публікації №WO97/32476 розкривається, що висококонцентровані композиції водного розчину солей гліфосату можуть бути отримані при використанні деяких з числа тих же, що були вказані вище, катіонних поверхово-активних речовин з додаванням додаткового компоненту, який підвищує стабільність композиції. Приведені як приклад солі гліфосату являють собою ІПА сіль і солі моно- і діамонію.

Було показано, що в число амфотерних або цвіттеріонних поверхово-активних речовин, які можуть використовуватися як компоненти композицій концентрату водного розчину ІПА солі гліфосату входять оксиди алкіламінів, такі як оксид поліоксіетилен(10-20)аміну талової кислоти, розкритий в патенті США №5118444.

Є дані про те, що неіонні поверхово-активні речовини характеризуються в основному меншою ефективністю з точки зору підвищення гербіцидної активності, ніж катіонні або амфотерні поверхово-активні речовини у разі їх використання як єдиного поверхово-активного компоненту в SL композиціях ІПА солі гліфосату; виключення можуть складати деякі алкілполіглюкозиди, такі як, наприклад, розкриті в патенті Австралії №627503, а також поліоксіетилен(10-100) C_{6-22} алкілові ефіри, розкриті в РСТ публікації WO98/17109. Аніонні поверхово-активні речовини, за винятком випадків їх поєднання з катіонними поверхово-активними речовинами, як описано в патенті США №5389598 і патенті США №5703015, загалом не здатні викликати інтерес з точки зору їх застосування в SL композиціях ІПА солі гліфосату.

Хоч деякі з вказаних вище типів поверхово-активних речовин були розкриті з точки зору їх корисності у разі їх включення в композиції солей гліфосату, але жоден з них не був специфічно розкритий з точки зору застосування їх спільно з МЕА сіллю гліфосату. Нещодавно в патенті США №5750468 було показано, що поверхово-активна речовина з класу аміноалкілового ефіру, амонієвої солі алкілового ефіру і оксиду аміну алкілового ефіру прийнятна для отримання композицій концентрату водного розчину різних солей гліфосату, при цьому в перелік вказаних солей була включена МЕА сіль. У вказаному патенті було розкрито, без посилання на яку-небудь конкретну гліфосатну

сіль, що перевагою вказаних поверхово-активних речовин при використанні їх у водних композиціях з солями гліфосату є те, що вказані поверхово-активні речовини дозволяють підвищити концентрацію композиції до дуже високого рівня. Однак вказаний патент не містив яких-небудь припущень про конкретну перевагу такого роду в тому випадку, коли гліфосатною сіллю, що використовується є MEA сіль.

Можна вважати, що серйозному розгляду MEA солі гліфосату як активного інгредієнта гербіцидного препарату заважала відносна складність створення композиції вказаної солі у вигляді висококонцентрованого SL продукту в поєднанні з переважними типами поверхово-активних речовин. Як ілюстрація проблем, пов'язаних з створенням композиції MEA солі гліфосату з поверхово-активними речовинами, потрібно вказати той факт, що поліоксіетилен(15)амін талових кислот, що до цього часу найбільш широко використовувався в композиціях ІПА солі гліфосату як поверхово-активна речовина, вказаної вище формули (III), відносно важко сумісний у водному розчині з MEA сіллю гліфосату.

Так, наприклад, один зручний і практично застосовний індикатор сумісності поверхово-активної речовини/солі в концентрованих водних розчинах являє собою «точку помутніння». Вказаний параметр являє собою величину максимальної температури, при якій дана водна композиція, що містить поверхово-активну речовину і сіль в певних концентраціях, утворюють однофазний розчин. При значеннях вище за точку помутніння, поверхово-активна речовина відділяється від розчину, спочатку у вигляді білястої або каламутної дисперсії і при стоянні утворює виразну фазу, що частіше за

все підіймається до поверхні розчину. Точку помутніння композиції визначають звичайно при нагріванні композиції до того моменту, коли розчин стане каламутним, і потім дають композиції охолонути при перемішуванні, постійно відстежуючи температуру. Те значення температури, при якому розчин освітлюється, являє собою значення точки помутніння.

Величина точки помутніння 50°C або вище звичайно вважається прийнятною для більшості комерційних застосувань SL композицій гліфосату. Як показано нижче в таблиці 1, водний розчин ІПА солі гліфосату в концентрації 31ваг.% к. екв. може поєднуватися з 15ваг.% вмістом поліоксіетилен(15) талового аміну при підтримці точки плавлення на рівні 50°C або вище, тоді як водний розчин MEA солі гліфосату при тій же самій концентрації по к. екв. може поєднуватися лише з 4ваг.% вмістом тієї ж поверхово-активної речовини без істотного зниження точки помутніння від величини 50°C. При концентрації поліоксіетилен(15) талового аміну 8ваг.% або більше, поверхово-активна речовина нерозчинна у 31ваг.% по к. екв. водного розчину MEA солі гліфосату навіть при кімнатній температурі (20-25°C). Вміст поверхово-активної речовини в 4% або нижче в композиції концентрату, що характеризується вмістом гліфосату у 31ваг.% по к. екв. або більше, швидше усього, не зможе забезпечити потрібної для користувача гербіцидної активності, за винятком тих ситуацій, коли гербіцид наноситься в дуже малому об'ємі води, так що в розбавленій композиції, що наноситься може зберігатися концентрація поверхово-активної речовини приблизно 0,1% або більше.

Таблиця 1

Точки помутніння розчинів солі гліфосату, що містять поверхово-активну речовину на основі поліоксіетилен(15)талового аміну в різних концентраціях

| Концентрація поверховоактивної речовини (ваг.%) | Точка помутніння (°C) | |
|-------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | Сіль ІПА, 31ваг.% по к. екв. | Соль MEA, 31ваг.% по к. екв. |
| 2 | 88 | 67 |
| 4 | 84 | 49 |
| 6 | 79 | 45 |
| 8 | 75 | Нерозчинна при 20-25°C |
| 10 | 70 | Нерозчинна при 20-25°C |
| 15 | 50 | Нерозчинна при 20-25°C |
| 20 | 40 | Нерозчинна при 20-25°C |

* Етомін™ T/25 (Bthomeen™ T/25) компанії Акзо (Akzo)

При концентраціях гліфосату по к.екв., більшій, ніж 31ваг.% по к. екв., та кількість поліоксіетилен (15) талового аміну, яка може бути включена в композицію при збереженні прийнятно високої точки помутніння, стає ще меншою.

При цьому може виникнути потреба в стабільній при зберіганні композиції концентрату водного розчину гліфосату, що містить сільськогосподарсько-корисну кількість поверхово-активної речовини, або композиції, «повністю навантаженою» по-

верхово-активною речовиною, з тим щоб мати можливість при боротьбі з бур'янами доставляти більшу кількість активного інгредієнта гліфосату на одиницю об'єму концентрату, чим це робить порівняльна, що містить поверхово-активну речовину або «повністю навантажена» композиція на основі ІПА солі гліфосату.

Термін «сільськогосподарсько-корисний вміст поверхово-активної речовини» відноситься до вмісту однієї або більше поверхово-активних речовин

такого типу або типів і в такій кількості, так що користувач реалізовує перевагу такої композиції з точки зору гербіцидної ефективності в порівнянні з іншою аналогічною композицією, але що не містить поверхово-активної речовини. Термін «повністю навантажена» означає, що композиція включає достатню концентрацію прийнятної поверхово-активної речовини, з тим щоб можна було забезпечити гербіцидну ефективність при звичайному розведенні її у воді і подальшому нанесенні на листя, на одному або більш важливих видах бур'янів, яка щонайменше рівна ефективності, що досягається при використанні сучасних комерційних продуктів ІПА солі гліфосату, таких як гербіцид Раундап®, без внесення в розбавлену композицію додаткової поверхово-активної речовини.

Термін «стабільна при зберіганні» в застосуванні до композиції концентрату водного розчину солі гліфосату, що містить також поверхово-активну речовину, означає, що у вказаній композиції не відбувається розділення фаз в діапазоні температур аж до приблизно 50°C (тобто, що композиція повинна мати точку помутніння приблизно 50°C або вище) і переважно не утворюється кристалів гліфосату або його солі при впливі температури не нижче, ніж приблизно 0°C протягом періоду часу до приблизно 7 днів. В ідеалі точка помутніння повинна становити 60°C або вище, і композиція повинна витримувати температуру не менше за приблизно -10°C протягом приблизно 7 днів без утворення кристалів, навіть в присутності затравкових кристалів солі гліфосату.

Поверхово-активна речовина, яка розглядається в даному описі як «сумісна» з сіллю гліфосату при певних концентраціях і вказаної поверхово-активної речовини, і гліфосату (по к.екв.), означає таку поверхово-активну речовину, яка забезпечує отримання стабільного при зберіганні концентрату водного розчину, визначеного вище, що містить поверхово-активну речовину і сіль у визначених концентраціях.

У типовому випадку користувачі відміряють дози рідких гербіцидів частіше по об'єму, ніж по вазі, і такі продукти звичайно забезпечені інструкціями по застосуванню, в яких приводиться рівень об'єму, що наноситься на одиницю площі, наприклад, літрів на гектар (л/га) або рідких унцій на акр (оз/акр). Таким чином, концентрація в гербіциді активного інгредієнта, важлива для користувача, виражається не у вагових процентах, а визначається вагою на одиницю об'єму, наприклад, грамами на літр (г/л) або фунтами на галон (фунт/гал). У випадку солей гліфосату, концентрація їх часто виражається у вигляді грамів кислотного еквівалента на літр (г к.екв./л).

Історично утримуючі поверхово-активну речовину продукти на основі ІПА солі гліфосату, такі як гербіциди Раундап® і Раундап® Ультра компанії Монсанто, частіше за все виготовлялися при вмісті концентрату приблизно від 360г к.екв./л. Продукт на основі ТМС солі гліфосату, що містить поверхово-активну речовину, - Тачдаун® (Touchdown®) компанії Зенека (Zeneca) виготовляють при концентрації гліфосату приблизно 330г. к. екв./л. Продукти з меншою концентрацією по к. екв., наприклад, більш розбавлені, також продаються на деяких

ринках, але вони характеризуються додатковою вартістю на одиницю гліфосату, що міститься, що насамперед відображає вартість упаковки, перевезення і зберігання.

Наступна перевага з точки зору вартості і зручності застосування користувачем можлива в тому випадку, якщо буде отримана «повністю навантажена» композиція концентрату водного розчину або щонайменше що включає сільськогосподарсько-корисну кількість поверхово-активної речовини при концентрації гліфосату значно вище, ніж 360г к. екв./л, наприклад, приблизно 420г к. екв./л або вище, зокрема, навіть приблизно до 480г к. екв./л або вище.

При дуже високих концентраціях гліфосату по к. екв., як вказано вище, звичайно виникають серйозні проблеми. У їх числі - складність роботи з концентратом водного розчину: розливання і/або накачування, пов'язана з високою в'язкістю концентрату, яка стає особливо помітною при низьких температурах. У зв'язку з цим, надзвичайно бажано мати високо концентрований водний розчин солі гліфосату з меншою в'язкістю, ніж водний розчин ІПА солі при тих же значеннях концентрації гліфосату по к. екв. вага/об'єм.

Як буде видно з приведеного далі опису, ці і інші переваги забезпечуються в рамках даного винаходу.

Фіг.1 являє собою графічну ілюстрацію порівняння ІПА і MEA солей гліфосату, в тому числі співвідношення між процентною концентрацією гліфосату по к. екв. у водному розчині солі і питомою вагою водного розчину.

Даний винахід відноситься до переваг реалізації раніше невідомої і виявленої в цей час властивості концентрованих водних розчинів MEA солі гліфосату, що полягає в тому, що такі розчини характеризуються дуже високою питомою вагою в порівнянні з водними розчинами більшості інших органічних амонієвих солей, гліфосату, що застосовуються включаючи сіль ІПА при тій же самій концентрації гліфосату по к. екв. Відповідно до цього, при даній процентній концентрації по вазі композиція концентрату водного розчину MEA солі гліфосату дозволяє при використанні доставляти значно більшу кількість активного інгредієнта на одиницю об'єму композиції, ніж відповідна композиція ІПА солі гліфосату.

В одному варіанті реалізації даного винаходу пропонується гербіцидна композиція, що включає водний розчин N-фосфометилгліцину, переважно у вигляді його моноетаноламонієвої солі, в концентрації від приблизно 30 до приблизно 48 процентів, переважно, від приблизно 40 до приблизно 48 процентів N-фосфометилгліцину по вазі з розрахунку на кислотний еквівалент.

Така композиція, завдяки її відносно високій питомій вазі, займає менший об'єм, ніж відповідна композиція ізопропіламонієвої солі N-фосфометилгліцину, але в тій же концентрації по вазі з розрахунку на кислотний еквівалент.

У наступному варіанті реалізації даний винахід відноситься до гербіцидної композиції, що включає водний розчин N-фосфометилгліцину, переважно у вигляді його моноетаноламонієвої солі, в концентрації від приблизно 360 до приблизно 600

грамів N-фосфометилгліцину з розрахунку на кислотний еквівалент на літр композиції.

Така композиція володіє значно меншою в'язкістю, ніж відповідна композиція ізопропіламонієвої солі N-фосфометилгліцину при тій же самій концентрації кислотного еквівалента (вага/об'єм).

В іншому варіанті реалізації даного винаходу було показано, що в композиції концентрату водного розчину може бути досягнута несподівано висока концентрація (вага/об'єм) МЕА солі гліфосату в присутності сільськогосподарсько-корисної поверхово-активної речовини. При цьому, як було показано, вибір відповідної поверхово-активної речовини, є важливим для досягнення вказаного результату чинником.

У зв'язку з цим, у вказаному варіанті реалізації даний винахід відноситься до гербіцидної композиції, що включає:

(1) воду;

(2) N-фосфометилгліцин, переважно у вигляді його моноетаноламонієвої солі, у водному розчині в кількості від приблизно 360 до приблизно 570 грамів кислотного еквівалента N-фосфометилгліцину на літр композиції і

(3) поверхово-активний компонент в розчині або в стабільній дисперсії у воді, що включає один або більше поверхово-активних речовин в кількості, загалом, від приблизно 20 до приблизно 200 грам на літр композиції, при цьому вказаний поверхово-активний компонент вибирають таким чином, щоб композиція мала точку помутніння не нижче, ніж приблизно 50°C, і при цьому переважно не мала місце кристалізація гліфосату або його солі при зберіганні в умовах температури не менше за приблизно 0°C протягом періоду часу приблизно 7 днів.

Термін «переважно» в контексті даного опису означає, що кількість МЕА солі складає щонайменше 50ваг.%, переважно щонайменше 75ваг.% і більш переважно щонайменше приблизно 90ваг.%, виражена у вигляді к.екв. гліфосату. При цьому повинен бути досягнутий баланс з іншими солями і/або кислотною формою гліфосату, так щоб точка помутніння композиції і її властивість не кристалізуватися залишалися у вказаних межах.

У ще одному аспекті даний винахід відноситься до конкретного класу поверхово-активних речовин, які характеризуються несподівано високою сумісністю з МЕА сіллю гліфосату у вказаних вище концентраціях. У зв'язку з цим, в даному варіанті реалізації даний винахід відноситься до приведеної вище гербіцидної композиції, що містить поверхово-активну речовину, в якій вказаний поверхово-активний компонент включає переважно одну або більше поверхово-активних речовин, кожна з яких характеризується молекулярною структурою, що включає:

(1) гідрофобну частину, що містить одну або множину незалежно насичених або ненасичених, розгалужених або нерозгалужених аліфатичних, аlicиклічних або ароматичних C₃₋₁₈ гідрокарбильних або гідрокарбіліденових груп, пов'язаних за допомогою зв'язків в кількості від 0 до приблизно 7, вибраних незалежно з ефірних, тіоефірних, сульфоксидних, складно-ефірних, тіоскладно-ефірних і амідних зв'язків, при цьому вказана гідрофобна

група містить в цілому J атомів вуглеводу, де J означає число від приблизно 8 до приблизно 24 і

(2) гідрофільну частину, що включає:

(i) аміногрупу, яка є катіонною або може бути протонувана з набуттям катіонних властивостей і яка приєднується безпосередньо до оксіетиленових груп в кількості від 0 до 3 або поліоксіетиленових ланцюгів, при цьому вказані оксіетиленові групи і поліоксіетиленові ланцюги включають в середньому не більш, ніж E число оксіетиленових одиниць на молекулу поверхово-активної речовини, так що E+J=25 і/або

(ii) глікозидну або поліглікозидну групу, що включає в середньому не більше за 2 глікозидних одиниць на молекулу поверхово-активної речовини.

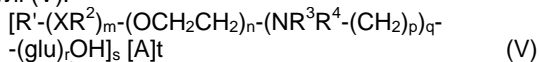
У вказаних поверхово-активних речовинах гідрофобна частина приєднується до гідрофільної частини за допомогою одного з наступних способів: (а) безпосередньо до аміногрупи, якщо вона присутня, (б) за допомогою ефірної зв'язки, що включає атом кисню однієї з оксіетиленових груп, якщо вони присутні, або кінцевої оксіетиленової групи одного з поліоксіетиленових ланцюгів, у разі їх наявності, або (в) за допомогою ефірного зв'язку, що з'єднує їх з однією з глікозидних одиниць, якщо вони є.

З точки зору вмісту поверхово-активної речовини, вираз «переважно включає» означає, що щонайменше приблизно 50ваг.%, переважно щонайменше приблизно 75ваг.% і більш переважно щонайменше приблизно 90ваг.% поверхово-активного компонента складається з поверхово-активних речовин, що володіють специфічними властивостями з точки зору їх молекулярної структури. У контексті даного опису, вага або концентрація поверхово-активного компонента, по суті не відноситься до сполук, іншої природи, ніж поверхово-активні речовини, такі як вода, ізопропанол або інші розчинники, або гліколі (такі як етиленгліколь, пропіленгліколь, поліетиленгліколь і інш.), хоч їх іноді вводять в композицію разом з поверхово-активним компонентом.

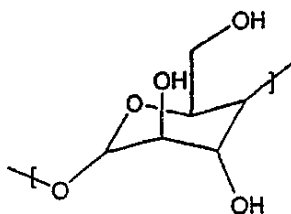
З метою кращого пояснення зв'язку, існуючого між величинами E і J в поверхово-активних речовинах поліоксіетиленамінової природи, потрібно вказати на той виявлений факт, що чим крупніше гідрофобне угруповання (тобто чим більше значення J), тим менша кількість оксіетиленових одиниць може бути присутньою в композиції (тобто тим менше значення E) для досягнення адекватної сумісності композиції з МЕА сіллю гліфосату, згідно з даним винаходом. Так, наприклад, коли J має середнє значення приблизно 18, як, наприклад, в поліоксіетиленаміні талових кислот, то величина E, тобто максимальне число оксіетиленових одиниць, становить приблизно 7. Однак, коли J має середнє значення приблизно 12, як в поліоксіетиленкооаміні, то величина E становить приблизно 15.

Не обмежуючи жодним чином область даного винаходу, можна, однак, виділити два підкласи поверхово-активних речовин, що визначаються формулами (V) і (VI), показаними нижче, як особливо корисні для використання їх в композиціях згідно з винаходом.

В одному варіанті реалізації даний винахід відноситься до описаної вище композиції концентрату гербіциду, яка відрізняється тим, що вказаний поверхово-активний компонент включає переважно одну або більше поверхово-активних речовин, які при значенні pH приблизно 4 відповідають формулі (V):

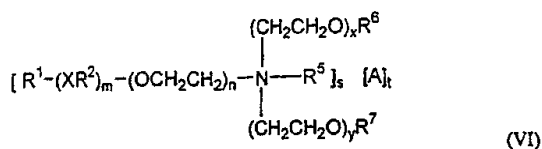


де R^1 означає водень або C_{1-18} вуглеводень (гідрокарбін) кожний X незалежно означає ефірну, тіоефірну, сульфоксидну, складноефірну, тіоскладну ефірну або амідну зв'язку, кожний R^2 незалежно означає C_{3-6} гідрокарбіліден, m означає середнє число від 0 до приблизно 8, загальна кількість атомів вуглеводу в $R^1-(XR^2)_m$ складає від приблизно 8 до приблизно 24, n означає середнє число від 0 до приблизно 5, R^3 і R^4 означають незалежно водень або C_{1-4} алкіл, p означає число в діапазоні від 2 до 4, q означає 0 або 1, glu означає фрагмент формули



(що позначається в описі як глюкозидна одиниця), g означає середнє число від 1 до приблизно 2, A означає аніонне угруповання, s означає ціле число від 1 до 3 і t означає 0 або 0, так що загалом підтримується електронейтральність.

У іншому варіанті реалізації даний винахід відноситься до вказаної вище композиції концентрату гербіциду, яка відрізняється тим, що вказаний поверхово-активний компонент включає переважно одну або більше поверхово-активну речовину, що мають при значенні pH близько 4 структуру формули (VI):



де R^1 означає водень або C_{1-18} гідрокарбін, кожний X незалежно означає ефірну, тіоефірний, сульфоксидами, складноефірний, тіоскладний або амідний зв'язок, кожний R^2 незалежно означає C_{3-6} гідрокарбіліден, m означає середнє число від 0 до приблизно 9, загальне число J атомів вуглеводу в $R^1(XR^2)_m$ складає від приблизно 8 до приблизно 24, n означає середнє число від 0 до приблизно 5, R^5 означають водень, C_{1-4} алкіл, бензил, аніонну оксидну групу або аніонну групу $-(CH_2)_uC(O)O$, де i означає число від 1 до 3, R^6 і R^7 означають незалежно водень, C_{1-4} алкіл або C_{2-4} ацил, x і y означають середні числа так, що $x+y+n$ не приймають

значення, більше, ніж число E, вказане вище, A означає аніонну групу, s означає ціле число від 1 до 3 і t приймає значення 0 або 1, так що загалом підтримується електронейтральність.

Можна бачити, що поверхово-активні речовини, які відповідають вказаним вище формулам (V) або (VI), включають, не обмежуючись приведеним списком, ті з них, які відносяться до алкілполіглюкозидів, алкіламіноглюкозидів, поліоксіетиленалкіламінів, поліоксіетиленалкілефірамінів, алкілтриметиламонієвих солей, алкілдиметилбензиламонієвих солей, солей поліоксіетилена N-метилалкіламонію, солей поліоксіетилена N-метилалкілефірамонію, оксидів алкілдиметиламіну, оксидів поліоксіетиленалкіламіну, оксидів поліоксіетиленалкілефіраміну, алкілбетаїнів, алкіламідопропіламінів і ін., де середнє число оксіетиленових одиниць, у разі їх наявності, в молекулі поверхово-активної речовини складає не більш, ніж 25-J, де значення J визначене вище, і середнє число глюкозних фрагментів, у разі їх наявності, в молекулі поверхово-активної речовини не перевищує приблизно 2. Термін «алкіл» в контексті даного опису і даного розділу відповідає його загальноприйнятому використанню і означає C_{8-18} аліфатичний, насичений або ненасичений, лінійний або розгалужений вуглеводень.

У тому, що стосується використання в даному описі поняття максимального або мінімального значення «середнього числа» відносно структурних особливостей, таких як кількість оксіетиленових частин або глюкозидних частин, то, як це очевидно фахівцям зі середнім рівнем знань в даній області, ціле число таких одиниць в окремих молекулах в препараті поверхово-активної речовини варіює в типовому випадку в діапазоні, який може включати цілі числа більші, ніж максимальне, або менше, ніж мінімальне, «середнє число». Присутність в композиції індивідуальних молекул поверхово-активної речовини, що включають ціле число таких одиниць, яке виходить за вказану межу значень «середнього числа», не виводить композицію за рамки даного винаходу, в тому випадку, якщо вказане «середнє число» входить у вказаний діапазон і задовольняються інші вимоги.

Крім того, даний винахід відноситься до способу застосування гербіциду, який включає розбавлення ефективного відносно гербіцидного об'єму композиції згідно з даним винаходом прийнятним об'ємом води з утворенням композиції, готової для нанесення на листя одного або багатьох видів рослин.

Як вказано вище, концентровані водні розчини MEA солі гліфосату характеризуються виключно високою питомою вагою. З метою ілюстрації в Таблиці 2 показані значення питомої ваги, знайдені для 30вар.% к. еkv. розчинів MEA солі гліфосату в порівнянні з іншими органічними амонієвими і іншими солями, що представляють комерційний інтерес в цей час або що мали його раніше. Питому вагу визначають за допомогою приладу для вимірювання щільності/питомої ваги Mettler DA-300 Density/SpeciRc Gravity Meter.

Таблиця 2

Питома вага (20/15,6°C) 30ваг.%
по к. екв. розчинів одноосновної солі гліфосату

| Сіль | Питома вага |
|-------------------------|-------------|
| Моноетаноламоній (МЕА) | 1,2357 |
| Ізопропіламоній (ІПА) | 1,1554 |
| н-пропіламоній | 1,1429, |
| Метиламоній | 1,1667 |
| Етиламоній | 1,1599 |
| Амоній | 1,1814 |
| триметилсульфоній (ТМС) | 1,1904 |

Таким чином, 1 літр 30ваг.% по к. екв. розчину МЕА солі гліфосату містить при 20°C приблизно 371г гліфосату по к. екв./л, тоді як 1 літр 30ваг.% по к. екв. розчину ІПА солі гліфосату містить при 20°C приблизно 347 гліфосату по к. екв./л. Іншими словами, при рівній ваговій концентрації по к. екв. розчин МЕА солі доставляє приблизно на 7% більше гліфосату по к. екв. в розрахунку на літр.

Більш висока питома вага розчинів МЕА солі набуває особливого значення у випадку тих розчинів, що містять поверхово-активну речовину, коли максимальна концентрація гліфосату обмежується не тільки межею розчинності МЕА солі у воді, але також межами сумісності з поверхово-активною речовиною. У таких розчинах перевага використання МЕА солі може стосуватися того, що (а) досягається більш висока максимальна концентрація гліфосату по к. екв. (вага/об'єм), чим у разі ІПА солі в присутності тієї ж самої сумісної поверхово-активної речовини і в тій же концентрації поверхово-активної речовини, (б) досягається більш висока концентрація сумісної поверхово-активної речовини, чим у разі ІПА солі в тій же концентрації гліфосату по к. екв. (вага/об'єм), (в) при заданих значеннях концентрацій гліфосату по к. екв. (вага/об'єм) і поверхово-активної речовини досягається краща стабільність при зберіганні в порівнянні з відповідною композицією, приготованою на основі ІПА солі і/або (г) при заданих значеннях концентрацій гліфосату по к. екв. (вага/об'єм) і поверхово-активної речовини, як результат більш низької в'язкості композиції, поліпшуються її робочі характеристики композиції при використанні, в тому числі полегшується її переливання і накачування, в порівнянні з відповідними композиціями, приготованими на основі ІПА солі.

Переваги композиції згідно з даним винаходом слабшають при зниженні концентрації гліфосату і стають зовсім незначними при концентрації гліфосату менше за приблизно 360г к. екв./л, тобто нижче за концентрацію, що є в таких комерційних продуктах на основі ІПА солі, як гербіцид Раундап®. У переважних композиціях згідно з даним винаходом концентрація гліфосату не знижується менш, ніж до 420г. к. екв./л або приблизно 420г к. екв./л, зокрема, переважні композиції не містять менше за приблизно 480г. к. екв./л, наприклад, від приблизно 480г. к. екв./л до приблизно 540г. к. екв./л. Видно, верхня межа концентрації гліфосату

в стабільній при зберіганні композиції згідно з даним винаходом, що містить поверхово-активну речовину, становить приблизно 570г. к. екв./л, причому вказане обмеження є слідством межі розчинності МЕА солі гліфосату у воді, ускладнений іншим обмеженням, пов'язаним з наявністю поверхово-активної речовини.

При наближенні до верхнього межі допустимої концентрації гліфосату кількість прийнятої для введення в композицію поверхово-активної речовини буде вже менше, ніж при більш низьких концентраціях гліфосату. Для більшості цілей вказана невелика кількість поверхово-активної речовини буде, видно, вже недостатньою для того, щоб надати надійне посилення гербіцидної ефективності гліфосату до потрібного рівня. Однак, у деяких випадках спеціального застосування, коли композицію для обробки рослин розбавляють відносно невеликою кількістю води, зокрема, в об'ємі від приблизно 10 до приблизно 50л/га, концентрація поверхово-активної речовини в композиції концентрату згідно з винаходом може бути знижена до приблизно 20г/л. Такі застосування зі спеціальною метою включають нанесення за допомогою тампонів і повітряне розпилення в дуже малому об'ємі. Для загального випадку нанесення після розбавлення в кількості від приблизно 50 до приблизно 1000л/га і частіше за все в кількості від приблизно 100 до приблизно 400л/га води, концентрація поверхово-активної речовини в композиції концентрату згідно з винаходом складає переважно від приблизно 60 до приблизно 200г/л.

Поверхово активні речовини, які можуть використовуватися в композиціях згідно з даним винаходом, включають як приклади наступні їх типи:

(А) Поверхово-активні речовини формули (V), де R^1 означає C_{8-18} аліфатичний, насичений або ненасичений, лінійний або розгалужений гідрокарбильний ланцюг, m, n і q означають 0, s приймає значення 1 і t рівно 0. Вказана група включає декілька комерційних поверхово-активних речовин, загалом відомих в даній області або що позначаються як «алкілполіглюкозиди» або «АПГ». У числі прикладів таких поверхово-активних речовин можна назвати продукти Агрімул™ PG-2069 (Agrimul™ PG-2069) і Агрімул™ PG-2076 (Agrimul™ PG-2076), що поставляються компанією Хенкель (Henkel).

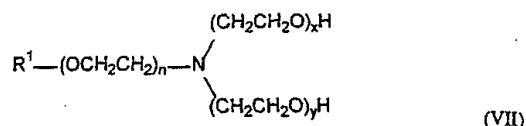
(Б) Поверхово-активні речовини формули (VI), де R^1 означає C_{8-18} аліфатичний, насичений або ненасичений, лінійний або розгалужений гідрокар-

більший ланцюг, і m означає 0. У вказаній групі R^1 утворює гідрофобну групу поверхово-активної речовини і приєднується безпосередньо до аміногрупи, як в алкіламінах, або за допомогою ефірного зв'язку, що утворюється атомом кисню оксидетиленової групи або кінцевого атома кисню в поліоксидетиленовому ланцюгу, що має місце у випадку деяких алкілефірамінів. Як приклади підтипів з різними гідрофобними групами можна назвати наступні;

(Б-1) Поверхово-активні речовини, в яких x і y означають 0, R^5 і R^6 означають незалежно C_{1-4} алкіл, R^7 означає водень і t має значення 1. Вказаний підтип включає (де R^5 і R^6 , кожний, означають метил) декілька комерційних поверхово-активних речовин, відомих в техніці або що позначаються в даному описі як «алкілдиметиламіни». Відповідні приклади включають додецилдиметиламін, що поставляється, наприклад, компанією Акзо (Akzo) як продукт Армін™ DM12D (Armeen™ DM12D), а також диметилкокоамін і диметилталоамін, поставлені, наприклад, від компанії Кека (Ceca) як продукт Норами DMC D (Norat™ DMC D) і продукт Норам™ DMS D (Noram™ DMS D), відповідно. Такі поверхово-активні речовини в основному отримують в непротонованій формі, так що аніон А не постачається цією поверхово-активною речовиною. Однак, в композиції MEA солі гліфосату в діапазоні рН близько 4-5 поверхово-активна речовина протонується і очевидно, що аніон А може бути гліфосатом, який здатний утворювати двоосновні солі.

(Б-2) Поверхово-активні речовини, в яких x і y означають 0, R^5 , R^6 і R^7 означають незалежно C_{1-4} алкіл і t означає 1. Вказаний підтип включає (де R^5 , R^6 і R^7 кожний, означають метил і А означає хлоридний іон) декілька комерційно доступних поверхово-активних речовин, відомих в техніці або таких, що позначаються в даному описі як «хлориди алкілтриметиламонію». Відповідний приклад включає хлорид алкілтриметилкокоамонію той, що поставляється, наприклад, компанією Акзо (Akzo) як продукт Арквад™ 3 (Arquad.™ 3).

(Б-3) Поверхово-активні речовини, в яких $x+y$ має значення 2 або більше, R^6 і R^7 означають водень і t рівно 1. Вказаний підтип включає комерційно доступні поверхово-активні речовини, відомі в техніці або такі, що позначаються в даному описі як «поліоксидетиленалкіламіни» (де n рівно 0 і R^5 означає водень), деякі «поліоксидетиленалкілефіраміни» (в яких n має значення від 1 до 5 і R^5 означає водень), «хлориди поліоксидетилен N-метилалкіламонію» (де n дорівнює 0 і R^5 означає метил), а також деякі «хлориди поліоксидетилен N-метилалкілефірамонію» (в яких n означає число від 1 до 5 і R^5 означає метил). Відповідні приклади включають поліоксидетилен (2) амін кокосового масла, поліоксидетилен (5) амін талових кислот і поліоксидетилен (10) кокоамін, що поставляються, наприклад, компанією Акзо (Akzo) як Етомін™ C/12 (Ethomeen™ C/12), Етомін™ T/15 (Etoheen™ T/15) і Етомін™ C/20 (Ethomeen™ c/20), відповідно; поверхово-активна речовина відповідає, в тому випадку, коли аміногрупа не протонувана, формулі (VII):



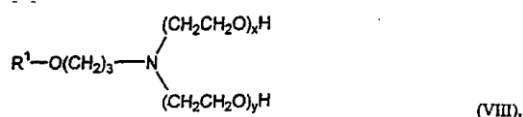
де R^1 означає C_{12-15} алкіл і $x+y$ має значення 5, як розкрито в патенті США # 5750468; а також поліоксидетилен (2) N-метилкокоамонію хлорид і поліоксидетилен (2) N-метилстеариламонію хлорид, що поставляються, наприклад, компанією Акзо (Akzo) як Етоквад™ C/12 (Ethoquad™ C/12) і Етоквад™ 18/12 (Ethoquad™ 18/12), відповідно. У тих випадках, коли R^5 означає водень, наприклад, в третинних, але не в четвертинних, амонієвих поверхово-активних речовинах аніон А в типовому випадку не постачається поверхово-активною речовиною. Однак, в композиції на основі MEA солі гліфосату при значеннях рН в діапазоні приблизно 4-5 аніон А може являти собою гліфосат, здатний утворювати двоосновні солі.

(Б-4) Поверхово-активні речовини, в яких R^5 означає аніонну оксидну групу і t має значення 0. Вказаний підтип включає комерційно доступні поверхово-активні речовини, відомі в техніці або такі, що позначаються в даному описі як «оксиди алкілдиметиламіну» (де n , x і y рівні 0, і R^6 і R^7 означають метил), деякі «оксиди алкілефірдиметиламіну» (де n означає 1-5, x і y рівні 0, і R^6 і R^7 означають метил), «оксиди поліоксидетиленалкіламіну» (де n означає 0, $x+y$ має значення 2 або більше, і R^6 і R^7 означають водень), а також деякі «оксиди поліоксидетиленалкілефіраміну» (де n дорівнює 1-5, $x+y$ має значення 2 або більше, і R^6 і R^7 означають водень). Відповідні приклади включають оксид кокодиметиламіну, що продається компанією Акзо (Akzo) як продукт Аромокс™ DMC (Arotox™ DMC) і оксид поліоксидетилену (2) кокоамін, що продається компанією Акзо (Akzo) як продукт Аромокс™ C/12 (Arotox™ C/12).

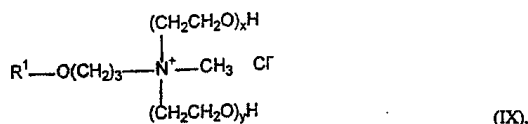
(Б-5) Поверхово-активні речовини, в яких R^5 означає аніонну групу $-CH_2C(O)O$ (ацетат), x і y рівні 0, і t також приймає значення 0. Вказаний підтип включає комерційно доступні поверхово-активні речовини відомі в техніці або такі, що позначаються в даному описі як «алкілбетаїни» (де n має значення 0, R^5 означає ацетат і R^6 і R^7 означають метил) і деякі «алкілефірбетаїни» (де n означає число від 1 до 5, R^5 означає ацетат і R^6 і R^7 означають метил). Відповідним прикладом таких сполук є кокобетаїн, що продається, наприклад, компанією Хенкель (Henkel) під назвою Вельветекс™ AB-45 (Velvetex™ AB-45).

(D) Поверхово-активні речовини формули (VI), в якій R^1 означають C_{8-18} аліфатичний, насичений або ненасичений, лінійний або розгалужений гідроксильний ланцюг, m означає 1, X означає ефірний зв'язок, R^2 означає n-пропілен і n має значення 0. У вказаній групі R^1 разом з OR^2 утворює гідрофобну групу поверхово-активної речовини, яка безпосередньо приєднується через R^2 зв'язок до аміногрупи. Вказана поверхово-активна речовина відноситься до підкласу алкілефірамінів, розкритих в патенті США №5750468. Прикладами таких підтипів, що включають різні гідрофільні групи, є сполуки, вказані в пунктах від (Б-1) до (Б-5).

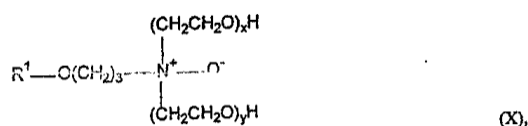
Відповідні приклади включають, в тому випадку, коли аміногрупа не протонована, поверхово-активну речовину яка відповідає, формулі (VIII):



поверхово-активну речовину, яка відповідає формулі (IX):

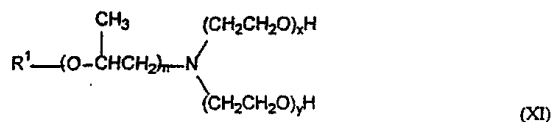


і поверхово-активну речовину, яка відповідає формулі (X):



де в кожній з формул (VII), (IX) і (X) R^1 означає C_{12-15} алкіл і $x+y$ має значення 5, як було розкрито в патенті США №5750468.

(Г) Поверхово-активні речовини, які відповідають формулі (VI), в якій R^1 означають C_{8-18} аліфатичний, насичений або ненасичений, лінійний або розгалужений гідрокарбильний ланцюг, m приймає значення від 1 до 5, кожний XR^2 означає групу $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ і n має значення 0. У вказаній групі R^* разом з $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ групами утворює гідрофобну частину поверхово-активної речовини, яка приєднується безпосередньо до амінофрагменту. Такі поверхово-активні речовини означають ще один підклас алкілефірамінів, розкритий в патенті США №5750468. Наочні підтипи, що включають різні гідрофільні групи, приведені вище в групах від (Б-1) до (Б-5). Відповідні приклади включають, в тому випадку, коли аміногрупа не протонована, поверхово-активну речовину, яка відповідає формулі (XI):



де R^1 означає C_{12-15} алкіл, m має значення 2, $x+y$ має значення 5, як було розкрито в патенті США №5750468.

(Д) Поверхово-активні речовини формули (VI), в якій R^1 означають C_{8-18} аліфатичний, насичений або ненасичений, лінійний або розгалужений гідрокарбильний ланцюг, m означає 1, X означає амідну групу, R^2 означає n -пропілен і n має значення 0. У вказаній групі R^1 разом з XR^1 утворює гідрофобну частину поверхово-активної речовини, яка безпосередньо через R^2 зв'язок приєднується до аміногрупи. У переважних поверхово-активних речовинах з цієї групи x і y мають значення 0, R^5

означає водень або C_{1-4} алкіл, R^6 і R^7 означають незалежно C_{1-4} алкіл і t має значення 1. Прийнятним прикладом є кокоамвдопропілдиметиламінпропвонат, що продається компанією Макінтайр (McIntyre) під назвою МакаленTM 117 (MaskaleneTM 117).

(Е) Поверхово-активні речовини формули (VI), в якій R^1 означає водень, m приймає значення від 3 до 8 і кожний з XR^2 означає групу $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$. В цій групі поліефірний ланцюг $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ груп (поліоксипропіленовий ланцюг) утворює гідрофобну частину поверхово-активної речовини, яка зв'язується безпосередньо або через одну або більше оксіетиленових одиниць з амінофрагментом. В переважних поверхово-активних речовинах цієї групи x і y означають 0, і R^5 , R^6 і R^7 означають незалежно C_{1-4} алкіл і t має значення 1. Вказані поверхово-активні речовини являють собою підклас поверхово-активних речовин на основі четвертинних поліоксипропіленамонієвих сполук, розкритих в патенті США №5652197. У відповідному прикладі m означає 7, n означає 1, R^5 , R^6 і R^7 кожний означають метил, і A означає хлорид.

У тих поверхово-активних речовинах, де t означає 1, A може являти собою будь-який відповідний аніон, але переважно він є хлоридом, бромідом, йодидом, сульфатом, етосульфатом, фосфатом, ацетатом, пропіонатом, сукцинатом, лактатом, цитратом або тартратом або, як вказано вище, це може бути гліфосат.

В одному варіанті реалізації даного винаходу композиція, що розкривається в ньому містить поверхово-активну речовину з класу алкілефірамінів, розкрити в патенті США №5750468. В іншому варіанті реалізації використовуються поверхово-активні речовини, відмінні від алкілефірамінів, які розкриті в патенті США №5750468.

В конкретному варіанті реалізації даного винаходу в ньому розкривається вказана вище композиція МЕА солі гліфосату, яка відрізняється тим, що концентрація гліфосату, виражена в г к. екв./л, перевищує ту максимальну концентрацію, яка при зберіганні забезпечує прийнятну стабільність композиції, якби весь гліфосат в ній був присутнім у вигляді ІПА солі. Як вказувалося, прийнятна стабільність при зберіганні означає, що точка помутніння композиції не знижується нижче, ніж приблизно 50°C , і при цьому переважно не відбувається істотного утворення кристалів гліфосату або його солі при впливі температур не менш, ніж приблизно 0°C , протягом періоду часу 7 днів.

У іншому конкретному варіанті реалізації даного винаходу пропонується вказана вище композиція МЕА солі гліфосату, яка характеризується зниженою в'язкістю в порівнянні з іншою аналогічною композицією, в якій весь гліфосат присутній у вигляді ІПА солі. Зниження в'язкості представляється особливо важливим для цілей практичного використання, оскільки сприяє поліпшенню умов роботи з композицією: текучості і/або можливості накочувати її при низьких температурах, наприклад, при температурі від близько -10°C до приблизно $+10^\circ\text{C}$. Було виявлено, що зниження в'язкості являє собою характерну особливість практично всіх водних композицій концентрату МЕА солі гліфосату в порівнянні з відповідними композиціями ІПА

солі гліфосату. Вказане відкриття особливо добре проілюстроване прикладом 4, зокрема, даними таблиці 6, включеної в опис вказаного прикладу.

У тому випадку, коли концентрація солі гліфосату і/або концентрація поверхово-активної речовини в композиції водного концентрату настільки високі, що в'язкість стає неприйнятно високою навіть при використанні MEA солі, MEA сіль проте забезпечує істотну перевагу в порівнянні з композицією на основі IPA солі. Звичайно, у випадку такої композиції додання навіть невеликої кількості води знижує в'язкість в набагато більшій мірі, коли гліфосат включений у вигляді MEA солі, чим у вигляді IPA солі. Крім того, кількість води, необхідна для зниження в'язкості до будь-якого бажаного рівня, у випадку MEA солі значно менше, ніж у випадку IPA солі.

Несподівано було виявлено, що заміна IPA солі гліфосату MEA сіллю гліфосату в композиції концентрату водного розчину, що містить поверхово-активну речовину, може вести до появи іншої позитивної властивості, пов'язаної зі зниженням подразнюючої дії на очі. Ця якість представляється особливо дивною, оскільки відомо, що поверхово-активний компонент композиції, що розглядається, особливо в тому випадку, коли домінуюча поверхово-активна речовина має аміну природу, характеризується саме подразнюючим впливом на очі. У зв'язку з цим, ще одним конкретним об'єктом даного винаходу є описана вище композиція MEA солі гліфосату, яка характеризується зниженням рівнем подразнення для очей, ніж інша схожа композиція, в якій весь гліфосат присутній в формі IPA солі.

Хоча даний винахід відноситься передусім до композицій концентрату водного розчину MEA солі гліфосату, такі композиції концентрату водного розчину можуть також необов'язково включати один або більше додаткових водорозчинних активних в гербіцидному відношенні інгредієнтів, включаючи, не обмежуючись приведеним переліком, водорозчинні форми ацифлуорфену, асуламу, беназоліну, бентазону, біалафосу, биспірибака, бромацил, бромоксинілу, карфентразону, хлорамбену, клопіраліду, 2,4-D, 2,4-DB, далапону, дикамбу, дихлорпропу, диклофопу, дифензоквату, диквату, ендоталу, фенака, феноксапропу, флампропу, флуазифопу, фтороглікофену, флуорксіпіру, фомесафену, фосаміну, глюфозинату, галоксифопу, імазамету, імазаметабензу, імазамоксу, імазапик, імазапіру, імазаквіну, імазетапіру, іюксинілу, MCPA, MCPB, мекопропу, метиларсоніновою кислоти, напталому, нонаноєвої кислоти, параквату, піклораму, сульфамінової кислоти, 2,3,6-TBA, TCA і триклопіру. У тому випадку, коли вказаний додатковий гербіцид являє собою аніонний компонент, як гліфосат, переважно, щоб додатковий гербіцид також був присутнім переважно у вигляді MEA солі.

У зв'язку з цим, в одному з варіантів реалізації даний винахід відноситься до композиції концентрату водного розчину гербіциду, що включає гліфосат, переважно у вигляді його MEA солі, і другий аніонний гербіцид, переважно також у вигляді MEA солі, причому загальна концентрація гліфосату і другого аніонного гербіциду складає від при-

близко 360 до приблизно 570г к. екв./л, крім того, вказана композиція також включає поверхово-активний компонент, вибраний відповідно до вимог даного винаходу, в концентрації від приблизно 20 до приблизно 200г/л.

У вказаному варіанті реалізації винаходу переважно, щоб відношення (вага/об'єм) гліфосату по к. екв. до другого аніонного гербіциду було не менше, ніж приблизно 1:1, наприклад, в діапазоні від приблизно 1:1 до приблизно 30:1. Другий аніонний гербіцид переважно вибирають з групи, що складається з ацифлуорфену, біалафосу, карфентразону, клопіраліду, 2,4-D, 2,4-DB, дикамбу, дихлорпропу, глюфозинату, MCPA, MCPB, мекопропу, метиларсонінової кислоти, нонаноєвої кислоти, піклораму, триклопіру і гербіцидів імідазолінонового класу, включаючи імазамет, імазаметабене, імазамокс, імазапик, імазапір, імазаквін та імазатапір.

Крім того, в об'єм даного винаходу входить також композиція рідкого концентрату, що містить водну фазу, в якій гліфосат присутній переважно у вигляді його MEA солі, і неводну фазу, що включає необов'язково другий активний в гербіцидному відношенні інгредієнт, який характеризується відносною нерозчинністю у воді. Такі композиції можуть, зокрема, включати емульсії (в тому числі макро- і мікроемульсії типу емульсії вода-в-маслі, масло-в-воді і вода-в-масле-в-воді), суспензії і суспоемульсії. Неводна фаза може необов'язково включати мікроінкапсульований компонент, наприклад, мікроінкапсульований гербіцид. У композиції згідно з винаходом, яка включає неводну фазу, концентрація гліфосату по к. екв. в композиції проте відповідає загалом межах, вказаним вище для композицій концентрату водного розчину.

Приклади водонерозчинних гербіцидів, які можуть використовуватися у вказаних композиціях, включають: ацетохлор, аклоніфен, алахлор, аметрин, аміноссульфурон, анілофос, атразин, азафенідин, азимсульфурон, бенфлуралін, бенфурезат, бенсульфурон-метил, бенсулід, бензофенап, біфенокс, бромобутид, бромфеноксим, бутахлор, бутаміфос, бутралін, бутроксидим, бутилат, кафенстрол, карбетаїд, карфентразон-етил, хлометоксифен, хлорбромурон, - хлоридазон, хлоримурон-етил, хлорнітрофен, хлоротолурон, хлорпрофам, хлорсульфурон, хлортал-диметил, хлор-тіамід, цинметилін, циносульфурон, клетодим, клодинафоп-пропаргил, кломазон, кломепроп, клорансулам-метил, ціаназин, циклоат, циклосульфамурон, циклоксидим, цигалофоп-бутил, даймурон, десмедифам, десметрин, дихлобеніл, диклофоп-метил, дифлуфенікан, димефурон, димепіперат, диметаклор, диметаметрин, диметенамід, динітрамін, динотерб, дифенамід, дитіопір, діурон, ЕРТС, еспрокарб, еталфлуралін, етаметсульфурон-метил, етофумезат, етоксисульфурон, етобензанід, феноксапроп-етил, фенурон, флампроп-метил, флазасульфурон, флуазифоп-бутил, флухлоралін, флуметсулам, флуміклорак-пентил, флуміоксазин, флуометурон, фторхлоридон, фтороглікофенетил, флупоксам, флуренол, флуридон, флуорксіпір-1-метилгептил, флуртамон, флутіацетметил, фомесафен, галосульфурон, галоксифопметил, гексазинон, імазосульфурон, інданофан,

ізопротурон, ізоурон, ізоксабен, ізоксафлутол, ізоксапірифоп, лактофен, ленацил, лінурон, мефенацет, метамітрон, метазаклор, метабензтіазурон, метилдимрон, метобензурон, метобромурон, метолахлор, метосулам, метоксурон, метрибузин, метсульфурон, молинат, монолінурон, напроанілід, напропамід, напалам, небурон, нікосульфурон, норфлуразон, орбенкарб, оризалін, оксадіаргил, оксидіазон, оксасульфурон, оксифлуорфен, пебулат, пендиметалін, пентанохлору пентоксазон, фенмедифам, піперофос, претилахлор, примісульфурон, продіамін, прометон, прометрин, пропахлор, пропаніл, пропаквізафол, пропазин, профам, пропізоклор, пропізамід, просульфокарб, просульфурон, пірафлуфен-етил, піразолінат, піразосульфурон-етил, пірозоксифен, пірибутикарб, піридат, піриминобак-метил, квінклорак, квінмерак, квізалофол-етил, римсульфурон, сетоксидин, сидурон, симазин, симетрин, сулкотрион, сульфентразон, сульфометурон, сульфосульфурон, тебутам, тебутиурон, тербацил, тербуметон, тербутилазин, тербутрин, тенілхлор, тіазопір, трифенсульфурон, тіобенкарб, тіокарбазил, тралкоксидим, триалат, триасульфурон, трибенурон, триетазин, трифлуралін, трифлусульфурон і вернолат. Переважно, щоб вагове (вага/вага) співвідношення гліфосату по к. екв. до такого водонерозчинного гербіциду було не менш, ніж 1:1, наприклад, в діапазоні від приблизно 1:1, до приблизно 30:1.

У композиції згідно з даним винаходом можуть необов'язково бути присутніми і інші інгредієнти-наповнювачі, відмінні від вказаного вище поверхово-активного компонента, при умові, що і значення точки помутніння, і здатність композиції не кристалізуватися залишаються в необхідних межах згідно з винаходом. Додаткові інгредієнти-наповнювачі включають традиційні добавки, такі як барвники, загущувачі, інгібітори кристалізації, антифризи, що включають гліколи, піногасники, речовини, засоби, перешкоджаючі стіканню (зміщенню композиції від місця нанесення), засоби, що підвищують сумісність агентів, і інші.

Тип наповнюючого інгредієнта, який звичайно включають в композиції гліфосату для підвищення гербіцидної активності або підтримки існуючої гербіцидної активності гліфосату, відноситься до неорганічної солі, такої як сульфат амонію. Однак, лише зрідка виправдовує себе використання такої солі як добавки до композиції згідно з винаходом, оскільки звичайно для досягнення вказаного підвищення необхідний значний вміст неорганічної солі, часто більший, ніж кількість самого гліфосату. Тоді як кількість, наприклад, сульфату амонію, яка може бути введена без негативного впливу на стабільність при зберіганні водної композиції, що містить MEA сіль гліфосату в концентрації щонайменше 360 г к. екв./л, буде настільки малою, що не зможе надати істотного позитивного ефекту. Тому робочою альтернативою може бути включення невеликої кількості синергіста, такого як антрахінонова сполука або сполука на основі фенілзаміщеного олефіну, розкритих в публікаціях по заявках на міжнародний патент WO 98/33384 і WO 98/33385, відповідно.

У способі застосування гербіциду з викорис-

танням композиції згідно з винаходом вказану композицію розбавляють адекватним об'ємом води для створення готового розчину, який потім застосовують для обробки листя одного або багатьох видів рослин з внесенням відповідної кількості, достатньої для того, щоб надати бажаний гербіцидний ефект. Вказаний рівень нанесення звичайно виражають в кількості гліфосату на одиницю площі, що обробляється, наприклад в грамах кислотного еквівалента на гектар (г к.екв/га). При цьому поняття «бажаний гербіцидний ефект» включає в типовому випадку як ілюстрацію 85% рівень придушення рослинних видів, що визначається по зниженню зростання або по загибелі рослин по закінченні того періоду, протягом якого гліфосат надає свій гербіцидний або фітотоксичний ефект на рослину, що обробляється. У залежності від видів рослин, що обробляються і умов зростання, вказаний термін може бути коротким і складати тиждів, але звичайно період часу, необхідний для вияву гліфосатом його повного ефекту, становить щонайменше два тижні.

Вибір рівня нанесення, який є ефективним в гербіцидному відношенні для композиції згідно з винаходом, може здійснити будь-який фахівець зі середнім рівнем знань в даній сільськогосподарській області. Такі фахівці можуть визначити, що конкретні умови зростання, погодні умови, і особливості даної рослини, а також специфічні активні інгредієнти і те вагове співвідношення, в якому вони присутні в композиції, будуть впливати на рівень гербіцидної ефективності, що досягається при реалізації даного винаходу. При цьому потрібна відмітити наявність досить великого обсягу інформації відносно прийнятних рівнів нанесення композицій гліфосату. Досвід двох десятиріч використання гліфосату і результати опублікованих досліджень дають значний інформаційний матеріал, з якого практики, зайняті боротьбою з бур'янами, можуть вибрати відповідні рівні нанесення гліфосату, які будуть ефективними в гербіцидному відношенні при використанні на конкретних видах, на конкретних стадіях зростання і в конкретних умовах навколишнього середовища.

Гербіцидні композиції солей гліфосату використовуються для боротьби з дуже великою кількістю рослинних видів у всьому світі і можна вважати, що MEA сіль не буде відрізнятися від інших солей гліфосату в цьому відношенні.

Особливо важливі види однорічних дводольних рослин, для боротьби з якими може використовуватися композиція згідно з даним винаходом, включають, не обмежуючись приведеним списком: канатник (*Abutilon theophrasti*), щирицю (*Amaranthus* spp.), борецію (*Borreria* spp.), рапс, канолу, індійську гірчицю і інш. (*Brassica* spp.), комельну (*Commelina* spp.), журавельник (*Erodium* spp.), соняшник (*Helianthus* spp.), іпомею (*Ipomoea* spp.), кохію венічну (*Kochia scoraria*), мальву (*Malva* spp.), горець в'юнкий, горець перечний і інш. (*Polygonum* spp.), портулак (*Portulaca* spp.), поташник (*Salsola* spp.), грудинку (*Sida* spp.), гірчицю польову (*Sinapis arvensis*) і дурнишник (*Xanthium* spp.).

Особливо важливі види однорічних однодольних рослин, для боротьби з якими може викорис-

товуватися композиція згідно з даним винаходом, включають, не обмежуючись приведеним списком: вівсюг (*Avena sativa*), аксонопус стислий (*Axonopus* spp.), багаття покривельне (*Bromus tectorum*), росичку кров'яну (*Digitaria* spp.), куряче просо (*EchinacMo crus-galli*), елеузину індійську (*Eleusine indica*), однорічний плевел (*Lolium multiflorum*), рис (*Oryza sativa*), отохлоа (*Ottlochloa nodosa*), гречку помітну (*Paspalum notatum*), канарійник канарський (*Phalaris* spp.), щетинник (*Setaria* spp.), пшеницю м'яку ярову (*Triticum aestivum*) і кукурудзу (*Zea Mays*).

Найбільш важливі види багаторічних дводольних рослин, для боротьби з якими може використовуватися композиція згідно з даним винаходом, включають, не обмежуючись приведеним списком: полінь звичайну (*Artemisia* spp.), ваточник (*Asclepias* spp.), бодяк польовий (*Cirsium arvense*), в'юнок польовий (*Convolvulus arvensis*) і пуерарію (*Pueraria* spp.).

Найбільш важливі види багаторічних однодольних рослин, для боротьби з якими може використовуватися композиція згідно з даним винаходом, включають, не обмежуючись приведеним списком: брахіарію (*Brachiaria* spp.), свинорій пальчастий (*Cynodon dactylon*), ситовник жовтуватий (*Cyperus esculentus*), ситі круглу (*C. rotundus*), свинорій (*Elymus repens*), імперату циліндричну (*Imperata cylindrica*), багаторічний плевел (*Lolium perenne*), просо велике (*Panicum maximum*), паспалум розширений (*Paspalum dilatatum*), тростина (*Phragmites* spp.), сорго алепське (*Sorghum halepense*) і пороз (*Typha* spp.).

Інші особливо важливі види багаторічних рослин, для боротьби з якими може використовуватися композиція згідно з даним винаходом, включають, не обмежуючись приведеним списком: хвощ (*Equisetum* spp.), птеридиум (*Pteridium aquilinum*), ожину (*Rubus* spp.) і утисник звичайний (*Ulex europaeus*).

При бажанні користувач при виготовленні композиції, готової для нанесення, може змішати однією або більшою кількістю добавок з композицією згідно з даним винаходом і водою для розбавлення. Такі добавки можуть включати додаткові поверхово-активні речовини і/або неорганічну сіль, таку як сульфат амонію, для цілей посилення гербіцидної ефективності. Однак, в більшості випадків метод нанесення гербіциду для використання за способом згідно з даним винаходом дає досить хорошу ефективність і у відсутність таких добавок.

У конкретному способі використання композиції, що розглядається згідно з даним винаходом вказану композицію після розбавлення водою наносять на листя рослин, генетично трансформованих або вибраних за принципом толерантності до гліфосату, і одночасно на листя бур'янів або небажаних видів рослин, зростаючих в тісній близькості до таких культурних рослин. Вказаний спосіб використання приводить до знищення бур'янів або небажаних рослин, в той час як культурні рослини залишаються практично не пошкодженими. Культурні рослини, які були генетично трансформовані або вибрані на основі їх толерантності до гліфосату, включають рослини, що отримуються з сім'я, що пропонується компанією Монсанто або

що випускається по ліцензії компанії Монсанто, які мають торгову марку Раундап® Реді (Roundup® Ready). Такі рослини включають, не обмежуючись приведеним списком, деякі види бавовни, сої, капусти, цукрового буряка і кукурудзи.

Композиції, готові для обробки рослин, можуть бути приготовані безпосередньо при розбавленні композиції концентрату згідно з даним винаходом водою. Нанесення композицій на листя рослин, що обробляються переважно проводять шляхом обприскування з використанням традиційних засобів для розпилення рідин, таких як соплові розпилювачі, атомайзери та ін. Композиції згідно з даним винаходом можуть використовуватися у високотехнологічних сільськогосподарських методиках, в рамках яких застосовують прилади, що дозволяють змінювати кількість пестициду, що наноситься на різні ділянки поля, в залежності від таких змінних, як конкретний вид рослини, склад ґрунту і ін. У одному варіанті реалізації такої методики може використовуватися загальна позиційна система, працююча в комплексі з розпилювальним приладом для нанесення бажаної кількості композиції на різні ділянки поля.

Композицію для обробки рослин переважно розбавляють в достатній мірі для того, щоб вона легко розпилювалася за допомогою стандартного обладнання, що використовується в сільському господарстві для розпилення. Прийнятні для розпилення об'єми згідно з способом даного винаходу варіюють від приблизно 10 до приблизно 1000 літрів на гектар (л/га) або вище при нанесенні розпиленням.

Приклади

Приведені нижче приклади служать для цілей ілюстрації і жодним чином не повинні розглядатися як такі, що обмежують в чому-небудь область даного винаходу. Вказані приклади приведені для пояснення даного винаходу і ілюстрації його переваг і деяких варіантів реалізації.

Приклад 1

У скляній судині на 1 літр перемішують з допомогою магнітної мішалки 479,2г гліфосату в кислотній формі, технічній мірі чистоти (96%), 166,0г моноетаноламіну з водою до загального об'єму 1000г. Реакція кислотної форми гліфосату і моноетаноламіну з утворенням МЕА солі гліфосату є екзотермічною. Далі реакційну суміш залишають охолоджуватися до кімнатної температури. Визначають питому вагу (20/15,6°C) отриманого 62,6ваг.% водного розчину МЕА солі гліфосату, що містить 46,0ваг.% гліфосату по к. екв., який рівний за даними аналізу 1,32. Щільність розчину при 25°C відповідає 1,31 г/л, таким чином, об'єм при 25°C вказаного розчину в кількості 1000г становить 763мл, і концентрація (вага/об'єм) гліфосату рівна 602г к. екв./л.

Для порівняння визначають питому вагу 62,1ваг.% водного розчину ІПА солі гліфосату, яка також містить 46,0ваг. % гліфосату по к. екв., який рівний 1,24. Щільність вказаного розчину при 25°C рівна 1,23 г/л, таким чином, об'єм 1000г вказаного порівняльного розчину при 25°C становить 813мл, і концентрація (вага/об'єм) гліфосату рівна 565г к. екв./л.

Приклад 2

З використанням в основному методики прикладу 1 готують серію водних розчинів МЕА солі гліфосату, що включають різні концентрації гліфосату по к. екв. Для кожного з розчинів визначають питому вагу.

На Фіг.1 приведені результати в порівнянні з розчинами ІПА солі гліфосату. При всіх концентраціях питома вага розчину МЕА солі значно вище такої, отриманої для відповідної ІПА солі.

Приклад 3

По методу, описаному в прикладі 1, готують 46ваг.% по к. екв. водного розчину МЕА солі гліфосату. Готують також порівняльний водний розчин 46ваг.% по к. екв. ІПА солі гліфосату.

При 25°C вимірюють в'язкість кожного розчину з використанням вимірювача в'язкості Брукфілда (Brookfield) при 60б/хв, з використанням шпинделя

#18. Було показано, що розчин ІПА солі має в'язкість 165 сантипуаз, тоді як МЕА сіль має в'язкість лише 80 сантипуаз.

Приклад 4

З використанням приведеної нижче методики готують композиції від 4-01 до 4-11, що містять поверхово-активну речовину. Кожна їх них містить МЕА сіль гліфосату в кількості 46ваг.% к. екв. і готується з водного розчину, отриманого по методу прикладу 1, з концентрацією 602г к. екв./л. Поверхово-активну речовину в кожному випадку вибирають з списку, приведеного в таблиці 3. Порівняльні композиції готують з використанням ІПА солі гліфосату, яку додають як 46ваг.% к. екв. водний розчин з концентрацією 565г к. екв./л, як описано в прикладі 1.

Таблиця 3

Поверхово-активні речовини, що використовуються в композиціях прикладу 4

| Поверхово-активна речовина | Хімічний опис | Торгова назва і фірма-постачальник |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| А | поліоксіетилен(5)кокоамін | Етомін™C/15 (Ethomeen™ C/15), Акзо (Akzo) |
| Б | N-кокоалкіл-N-метил-N,N-діетаноламонію хлорид | Етоквад C/12-W (Ethoquad C/12-W), Акзо (Akzo) |
| В | N-кокоалкіл-N,N-діетаноламіну оксид | Аромокс™ C/12 (Arotox™ c/12), Акзо (Akzo) |
| Г | Сполука формули (VIII), де R ¹ означає ізо-тридецил і x+y=5 | Е-17-15 Томах, (Toman) |
| Д | сполука формули (IX), де R ¹ означає ізо-децил и x+y=2 | Q-14-2 Томах (Toman) |
| Е | сполука формули (XI), де R ¹ означає С алкіл, n=2 і x+y=5 | В продажу немає* |

- Спосіб отримання вказаної поверхово-активної речовини описаний в патенті Великобританії №1588079

Встановлюють цільові концентрації (вага/об'єм), виражені як [к. екв. гліфосату]/[поверхово-активна речовина], зокрема, в одиницях г/л. Фактичні концентрації (вага/об'єм) можуть трохи відрізнятися від цільових концентрацій, оскільки інгредієнти для зручності вимірюють

по вазі. Кількості інгредієнтів, які змішують для досягнення різних цільових концентрацій, показані в таблиці 4 (в композиціях МЕА солі гліфосату згідно з даним винаходом) і в таблиці 5 (в порівняльних композиціях ІПА солі гліфосату).

Таблиця 4

Кількості інгредієнтів, що використовуються при отриманні композицій МЕА солі гліфосату в прикладі 4

| Цільові концентрації, вага/об'єм (г/л) | Розчин 46ваг. % МЕА солі (г) | Поверхово-активна речовина (г) | Вода (г) |
|----------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------|
| 490/100 | 82,94 | 8,00 | 9,06 |
| 480/120 | 81,24 | 10,00 | 8,76 |
| 480/80 | 81,45 | 6,40 | 12,15 |
| 480/60 | 81,45 | 4,80 | 13,75 |
| 445/110 | 76,46 | 8,86 | 14,68 |

Таблиця 5

Кількості інгредієнтів, що використовуються при отриманні порівняльних композицій ІПА солі гліфосату в прикладі 4

| Цільові концентрації, вага/об'єм (г/л) | Розчин 46ваг.% ІПА солі (г) | Поверхово-активна речовина (г) | Вода (г) |
|----------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|----------|
| 490/100 | 90,01 | 8,30 | 0,79 |
| 480/120 | 88,69 | 10,00 | 1,31 |
| 480/80 | 88,69 | 6,70 | 4,61 |
| 480/60 | 88,69 | 5,00 | 6,31 |
| 445/110 | 81,00 | 9,20 | 9,80 |

Нижче в таблиці 6 приведені результати визначення питомої ваги (20/15,6°C), в'язкості при 25°C і точки помутніння для кожної з приготованих композицій.

Таблиця 6

Дані, що описують композиції з прикладу 4

| Композиція | Цільові концентрації | Поверхово-активна речовина | Сіль гліфосату | Питома вага | В'язкість | Точка помутніння |
|------------|----------------------|----------------------------|----------------|------------------|------------|------------------|
| 4-01 | 480/120 | А | МЕА ІПА | 1,2561 1,2100 | 73 474 | >95 >95 |
| 4-02 | 480/120 | Б | МЕА ІПА | 1,2601 1,2096 | 35 126 | >95 >95 |
| 4-03 | 480/120 | В | МЕА ІПА | 1,2509 1,1989 | 128 259 | 55 >95 |
| 4-04 | 480/120 | Г | МЕА ІПА | 1,2613 1,2098 | 329 461 | 82 88 |
| 4-05 | 445/110 | Г | МЕА ІПА | 1,2349 1,1899 | 70 210 | 73 92 |
| 4-06 | 480/120 | Д | МЕА ІПА | 1,2479 1,2041 | 217 448 | >95 >95 |
| 4-07 | 490/100 | Е | МЕА ІПА | 1,2655 1,2152 | 83 349 | 71 78 |
| 4-08 | 480/120 | Е | МЕА ІПА | 1,2593 1,2078 | 93 382 | 70 79 |
| 4-09 | 480/80 | Е | МЕА ІПА | 1,2574 1,2105 | 54 185 | 71 76 |
| 4-10 | 480/60 | Е | МЕА ІПА | 1,2613 1,2098 | 45 132 | 70 85 |
| 4-11 | 445/110 | Е | МЕА ІПА | 1,2438 1,1939 | 49 157 | >95 81 |

З даних таблиці 6 видно, що всі композиції, які містять МЕА сіль гліфосату згідно з винаходом, характеризуються істотно більш низькою в'язкістю, ніж відповідні композиції ІПА солі. Наочність цієї переваги відносно в'язкості на користь композиції МЕ А солі залежить в деякій мірі від вибору і концентрації поверхово-активної речовини. Так, наприклад, композиція 4-01 згідно з даним винаходом, яка характеризується цільовими концентраціями рівними 480г/л гліфосату по к. екв.у вигляді МЕА солі і 120г/л поверхово-активної речовини у вигляді поліоксіетилен(5)кокоаміну демонструє особливо помітну перевагу над порівняльною композицією ІПА солі.

У деяких, хоч не у всіх, випадках, приведених в таблиці 6, композиція МЕА солі гліфосату характеризується більш низькою точкою помутніння, чим відповідна композиція ІПА солі. Однак, в жодному одному з цих випадків вказана точка помут-

ніння не опускається нижче за 50°C і лише в одному випадку (композиція 4-03) точка помутніння наближається до вказаної нижньої межі, яка розглядається як комерційно допустима. Таким чином, в основному в тих випадках, коли при заміні ІПА солі МЕА сіллю має місце зниження точки помутніння, вказане зниження є цілком прийнятним компромісом в зв'язку з наявністю істотної переваги відносно в'язкості, і в зв'язку з цим переваги, пов'язаної з поведінкою композиції при її переливанні і накачуванні, які таке заміщення дозволяє.

Приклад 5

Максимальна концентрація поверхово-активної речовини, прийнятна в практиці отримання композиції водного концентрату, що містить сіль гліфосату в концентрації 540г по к. екв./л для МЕА солі і ІПА солі. Вказане визначення проводять при доданні вибраної поверхово-активної речовини при поступовому підвищенні концентра-

ції до 46ваг.% по к. екв. у водному розчині солі гліфосату доти, поки концентрація гліфосату (ваг./об'єм) знизиться зі свого початкового рівня (565г по к. екв./л для солі ІПА і 602г по к. екв./л для солі МЕА) до 540г по к. екв./л. Вказане дослідження проводять або з використанням поверхово-активної речовини А, або поверхово-активної речовини Е зведеної вище таблиці 3. Як тільки досягається максимально можлива концентрація

поверхово-активної речовини, при 25°C вимірюють в'язкість. Отримані результати приведені в таблиці 3. Слідє зазначити, що композиції, що володіють максимальною концентрацією поверхово-активної речовини, встановленою відповідно до вказаної процедури, не обов'язково характеризуються прийнятною стабільністю, як показують дані по значенню точки помутніння і/або по здатності композиції до кристалоутворення.

Таблиця 7

Максимально досяжна концентрація поверхово-активної речовини в композиції водного концентрату, що характеризується концентрацією гліфосату 540г/л по к. екв

| Сіль | Поверхово-активна речовина | Максимальна досяжна концентрація поверхово-активної речовини (г/л) | В'язкість при 25°C (сантипуаз) |
|------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| МЕА | А | 116 | 210 |
| ІПА | А | 46 | 384 |
| МЕА | Е | 119 | 210 |
| ІПА | Е | 46 | 362 |

Дані Таблиці 7 ілюструють одну з найбільш важливих переваг композиції МЕА солі гліфосату і в той же час один з найбільш несподіваних, в зв'язку з відносною несумісністю МЕА солі з поліоксіетилен (15) талоаміном, який являє собою найбільш широко використовувану поверхово-активну речовину в композиціях ІПА солі, як впливає з таблиці 1. У відповідності до даних таблиці 7, очевидна можливість при використанні МЕА солі досягнути дуже високої концентрації гліфосату по к. екв. до 540г по к. екв./л, а також підвищити концентрацію вибраної поверхово-активної речовини, яка більш ніж в 2,5 рази перевершує максимально досяжну концентрацію при використанні ІПА солі. Крім того, при використанні МЕА солі вагове співвідношення поверхово-активної речовини/гліфосату по к. екв. складає більше за 1:5, що являє собою рівень, що поєднується з комерційно прийнятною ефективністю гербіциду, тоді як при використанні ІПА солі вказане співвідношення падає нижче за 1:10. Істотно важливий також той факт, що поверхово-активні речовини, приведені в Таблиці 7, відомі в техніці як вельми ефективні по своїй здатності підвищувати гербіцидну ефективність гліфосату в співвідношеннях поверхово-активної речовини/гліфосату по к. екв., рівних 1:5 і вище (див., наприклад, патент США №5668085 відносно поверхово-активної речовини А і патент США №5750468 відносно поверхово-активної речовини Е). Таким чином, композиція, яка може реалізувати перевагу таких поверхово-активних речовин, дозволяє також досягти більш високої концентрації гліфосату по к. екв., такий як 540г по к. екв./л, що являє собою значний успіх в даній області, який не міг бути передбачений на основі рівня існуючих знань про вказані поверхово-активні речовини або МЕА солі гліфосату.

Ще більш дивним є виявлення того факту, що, як показано в таблиці 7, навіть при більш високій концентрації поверхово-активної речовини, що досягається в МЕД солі, в'язкість композиції МЕА солі значно менше, ніж у випадку композиції ІПА солі. Композиції ІПА солі характеризуються не

тільки низькою концентрацією поверхово-активної речовини, що несприятливо для досягнення комерційно прийнятної ефективності гербіциду, особливо у разі розпилення великих об'ємів, але також високою в'язкістю, що несприятливо для досягнення прийнятних характеристик при роботі з композицією, в тому числі при її переливанні або накачуванні, особливо при знижених температурах, показаних в таблиці 7. На відміну від цієї ситуації, композиції МЕА солі будуть мати не тільки хорошу гербіцидну ефективність в плані доставки в місце нанесення, але також не створять проблем з точки зору роботи з цими композиціями при їх переливанні або накачуванні.

При роботі з розчином ІПА солі або МЕА солі гліфосату навіть з більш високою концентрацією, ніж 46ваг.% по к. екв., теоретично можливо досягнути трохи більш високих концентрацій поверхово-активної речовини, чим показано в даному прикладі. Однак концентрація солі гліфосату в отриманій композиції буде тоді дуже близька до межі розчинності, що на практиці така композиція, швидше усього, не буде мати хорошій стабільності при зберіганні, і зокрема, особливо при низьких температурах, може мати місце випадання кристалів гліфосату або його солі.

Приклад 6

Для чотирьох композицій визначають стабільність при зберіганні в низьких температурах. Композиція 6-01 містить МЕА сіль гліфосату в концентрації 540г по к. екв./л і поверхово-активну речовину А в концентрації 46 г/л. Композиція 6-02 характеризується аналогічними значеннями, але містить в концентрації 46 г/л поверхово-активну речовину Е. Для кожного випадку готують порівняльні композиції з використанням замість МЕА солі гліфосату ІПА солі гліфосату, але з використанням тих же поверхово-активних речовин і в тій же концентрації - 46г/л, яка є максимальною досяжною для ІПА солі, як показана в прикладі 5.

Композиції вміщують у флакони зі скляними кришками в холодильник для зберігання при 0°C на 3 дні. Потім додають затравку кристалів тієї ж

солі гліфосату, що і використовувалася при виготовленні композиції і композиції зберігають ще 7 днів. У кінці вказаного періоду часу оглядають композиції для виявлення зростання кристалів.

У випадку композицій MEA солі 6-01 і 6-02 не виявлено жодного зростання кристалів, але в обох порівняльних композиціях ІПА солі показане значне зростання кристалів. Вказаний факт ілюструє ще одну перевагу композиції згідно з даним винаходом, помітну при високих концентраціях гліфосату, а саме поліпшену стабільність при зберіганні в умовах низьких температур.

Приклад 7

Готують композиції MEA солі гліфосату 7-01 і 7-02, які по суті ідентичні композиціям 4-08 і 4-11, відповідно, і також готують порівняльні композиції ІПА солі. Вимірюють в'язкість при 25°C і при більш низьких температурах, з тим щоб підтвердити, що та перевага низької в'язкості, яке відмічалось при 25°C для композиції MEA солі, залишається справедливою і при низьких температурах, коли на практиці виникають проблеми при роботі з композиціями, пов'язаними з їх переливанням і накачуванням. Результати випробування приведені в таблиці 8.

Таблиця 8

В'язкість композиції з прикладу 7 при низьких температурах

| Композиція № | Цільова концентрація | Поверхово-активна речовина | Сіль гліфосату | В'язкість (сантипуаз), при °C | | | | |
|--------------|----------------------|----------------------------|----------------|-------------------------------|-----|-----|-----|------|
| | | | | 25 | 20 | 15 | 10 | 0 |
| 7-01 | 480/120 | Е | MEA ІПА | 110 | 118 | 170 | 229 | 456 |
| | | | | 262 | 426 | 541 | 889 | 2300 |
| 7-02 | 445/110 | Е | MEA ІПА | 45 | н.в | 69 | 104 | 180 |
| | | | | 122 | н.в | 198 | 296 | 654 |

н.в. - не визначали

Як видно з даних таблиці 8, перевага композицій MEA солі гліфосату згідно з даним винаходом, пов'язана з їх низькою в'язкістю в порівнянні з відповідними композиціями ІПА солі, стають ще більш значущими при знижених температурах.

Приклад 8

Готують композицію MEA солі гліфосату 8-01, яка по суті ідентична композиціям 4-08 і 7-01, з концентрацією гліфосату 480г по к. екв./л, а також для цілей порівняння композицію ІПА солі гліфосату з тією ж концентрацією гліфосату при наявності тієї ж поверхово-активної речовини Е, в тій же концентрації 120г/л.

Проводять стандартні випробування на подразнення очей відповідно до інструкцій Агентства з охорони навколишнього середовища США (EPA), підрозділ F (Hazard Evaluation: Human and

Domestic Animals (Revised edition, 1984), Section 81-4, Primary Eye Irritation). Було показано, що міра подразнення очей, яке викликає композиція ІПА солі відносить вказану композицію в клас сполук, що спричиняють найбільш серйозне подразнення (Категорія I) відповідно до критеріїв EPA для класифікації композицій пестицидів. Тоді як композиція 8-01 згідно з даним винаходом викликає меншу міру подразнення очей, що дозволяє прирахувати цю композицію до Категорії 11.

Приведений вище опис конкретних варіантів реалізації даного винаходу не ставить своєю метою охопити повністю всі можливі варіанти його реалізації. Фахівці в даній області знань можуть оцінити можливість модифікацій конкретних вказаних варіантів, які проте будуть відповідати тематиці і області даного винаходу.

