



УКРАЇНА

(19) UA (11) 46721 (13) C2

(51) 6 A01N25/12,25/14,43/90

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ГЕРБІЦИДНА РОЗЧИННА У ВОДІ ТВЕРДА ГРАНУЛЬОВАНА КОМПОЗИЦІЯ

1

2

(21) 96062249

(22) 06 06 1996

(24) 17 06 2002

(31) 08/466,654

(32) 06 06 1995

(33) US

(46) 17 06 2002, Бюл. № 6, 2002 р

(72) Янош Замосі, HU, Мімі Шааф, US

(73) АМЕРИКАН ЦІАНАМІД КОМПАНІ, US

(56) UA, С, 6153, 30 03 1992, кл. A01N 25/22

EP, A, 0 238 240, 23 09 1987, кл. A01N 25/12

EP, A, 0 604 906, 06 07 1994, кл. A01N 25/14

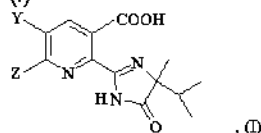
US, A, 4 749 404, 07 06 1988, кл. A01N 43/48

US, A, 4 772 311, 20 09 1988, кл. H01N 43/48

(57) 1 Гербицидная водорастворимая твердая гранулированная композиция, включающая имидазолиноновый гербицид, представляющий собой производное пиридин- или хинолинкарбоновой кислоты, или его смесь с твердой солью замещенной бензойной или феноксикарбоновой кислоты, основание, инертный носитель и диспергатор

2 Композиция по п.1, отличающаяся тем, что содержит около 0,9 - 2,0 мольных эквивалентов основания на один мольный эквивалент имидазолинонового гербицида

3 Композиция по п.1, отличающаяся тем, что содержит имидазолиноновый гербицид формулы (I)



где Y и Z являются, каждый независимо, водородом, галогеном, C₁-C₄-алкилом, необязательно замещенным галогеном или C₁-C₄-алкокси, либо Y и Z, взятые вместе, могут образовывать структуру -CH=CH-CH=CH-

4 Композиция по п.1, отличающаяся тем, что содержит 0 - 85 мас. % твердой соли замещенной бензойной или феноксикарбоновой кислоты

5 Композиция по п.1, отличающаяся тем, что содержит основание, выбранное из гидроксида, карбоната или фосфата щелочного металла

6 Композиция по п.3, отличающаяся тем, что включает гербицид формулы (I), где Z представляет собой водород, Y представляет собой водород, метил, этил или метоксиметил, либо Y и Z могут быть взяты вместе с образованием -CH=CH-CH=CH-

7 Композиция по п.4, отличающаяся тем, что указанной твердой солью является натриевая соль дикамба

8 Композиция по п.2, отличающаяся тем, что основание присутствует в соотношении около 1,1 - 1,8 мольных эквивалентов основания на один мольный эквивалент имидазолинонового гербицида

9 Композиция по п.6, отличающаяся тем, что имидазолиноновым гербицидом является 5-этил-2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)никотиновая кислота

10 Композиция по п.5, отличающаяся тем, что основанием является карбонат натрия

Разработки сельскохозяйственных составов все более и более направлены на твердые композиции для увеличения безопасности применения и благоприятного воздействия на окружающую среду. Жидкие концентраты на основе растворителей, концентраты водных суспензий и диспергирующиеся в воде порошки или гранулы, расфасованные в пластмассовые или металличе-

ские емкости, постоянно вызывают озабоченность с точки зрения охраны здоровья и окружающей среды.

Производные имидазолинона являются классом высокоэффективных, безопасных для окружающей среды, избирательных в отношении урожайных культур гербицидов, которые содержат функциональную группу карбоновой кислоты пи-

(13) C2

(11) 46721

(19) UA

ридина или хинолина в орто-положении по отношению к имидазолиновому кольцу. Однако известно, что имидазолиновое кольцо является нестабильным и подвергается разложению в присутствии основания. Несмотря на то, что известны твердые водорастворимые гербицидные солевые композиции замещенных производных фенокси- и бензойной кислот и способы их получения известны, ни одно из указанных соединений не является очень чувствительным к щелочному разложению (патенты США №№ 5266553 и 5328889).

Таким образом, объектом данного изобретения является твердая имидазолиновая композиция, которая, по существу, полностью растворима в воде и стабильна при хранении.

Другим объектом настоящего изобретения является сельскохозяйственная композиция, обладающая экологически желаемыми характеристиками и безопасная и удобная для применения фермерами, операторами и пользователями.

Эти и другие объекты и признаки изобретения станут более ясными из подробного описания, представленного далее.

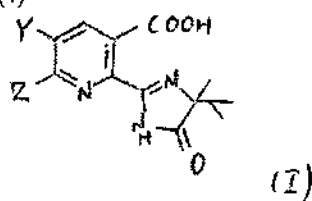
Настоящее изобретение относится к твердой водорастворимой гербицидной композиции, которая содержит имидазолиновый гербицид сам по себе или в сочетании со вторым гербицидом и основанием, где основание, предпочтительно, присутствует в соотношении от около 0,9 до 2,0 мольных эквивалентов основания по отношению к мольным эквивалентам имидазолинового гербицида. Указанная композиция пригодна для упаковки в водорастворимые материалы для экологически приемлемого и безопасного сельскохозяйственного продукта, которые при полном растворении приводят к равномерному нанесению по всей целевой поверхности.

Имидазолиновые гербициды на основе пиридин- и хинолинкарбоновой кислоты являются цвиттернионными соединениями, которые имеют относительно низкую растворимость в воде. Растворимость возрастает с увеличением pH, поскольку карбоновая кислота становится ионизированной. Однако, при $\text{pH} > 7$ имидазолиновое кольцо может быть нестабильным. Следовательно, чтобы увеличить стабильность при хранении и избежать разложения продукта, составы этого очень ценного сельскохозяйственного продукта изготавливаются в виде жидких композиций, таких как гетерогенные суспензионные концентраты или кислые водные концентраты, которые являются чувствительными к заморозке и для которых требуются дорогостоящие упаковочные материалы, либо в виде твердых композиций, таких как диспергирующиеся в воде гранулы или смачивающиеся порошки, для которых могут потребоваться сложные процессы механического перемешивания и которые образуют гетерогенный продукт, который может оседать, неравномерно наноситься и потенциально засорять распылительные аппараты.

В настоящее время обнаружено, что композиция, содержащая имидазолиновый гербицид сам по себе или в сочетании со вторым гербицидом и основанием, где основание предпочтительно берется в соотношении от около 0,9 до 2,0, более

предпочтительно от около 1,1 до 1,7, мольных эквивалентов основания по отношению к мольным эквивалентам имидазолинового гербицида, является стабильной при хранении, устойчивой к заморозке и, по существу, полностью растворимой в воде. Композиция по изобретению удобна для упаковки в водорастворимый, благоприятный для окружающей среды материал, безопасна и легка в применении, и образует гомогенно наносимый продукт, который обеспечивает равномерное нанесение активного ингредиента на целевые поверхности.

Имидазолиновые гербициды могут представлять одно или более из соединений формулы (1)



где Y и Z представляют, каждый независимо, водород, галоген, C_1 - C_4 алкил, необязательно замещенный галогеном или C_1 - C_4 алкокси, Y и Z, взятые вместе, могут представлять структуру $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$.

Предпочтительными имидазолиновыми гербицидами являются такие соединения формулы (1), где 2 представляет водород, Y представляет водород, метил, этил или метоксиметил, или когда Y и Z, взятые вместе, представляют структуру $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ например 2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-никотиновая кислота, 2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-5-метилникотиновая кислота, 5-этил-2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-никотиновая кислота, 2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-3-хинолинкарбоновая кислота или 2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-5-(метоксиметил)-никотиновая кислота.

Основанием по изобретению является любой материал, который при добавлении к раствору повышает pH. Основаниями, пригодными для использования в композиции по изобретению, являются наиболее широко известные, такие как гидроксиды щелочных металлов, т.е. NaOH , KOH и тому подобные, или соли щелочных металлов, такие как карбонаты или бикарбонаты, т.е. Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 и тому подобные, фосфаты, т.е. Na_3PO_4 , K_3PO_4 и так далее, предпочтительно карбонаты и бикарбонаты. Количество основания может изменяться в зависимости от растворимости в воде имидазолинового гербицида, используемого в качестве активного ингредиента. Обычно, предпочтительное количество основания определяется как соотношение мольных эквивалентов имидазолинового гербицида от около 0,9 до 2,0, более предпочтительно от около 1,1 до 1,17. Конечно, необходимо учесть, что соотношение мольных эквивалентов большее, чем 2,0, будет также приводить к получению растворимой композиции, однако, избыток основания обычно нежелателен.

Гербициды, предназначенные для использо-

вания в качестве

второго гербицида в композиции по изобретению, являются любыми водорастворимыми гербицидно-активными соединениями, такими как соли замещенных фенокси- или бензойной кислоты, такие как (2, 4-дихлорфенокси) ацетатная соль (2,4-D), 4- (2, 4-дихлор-фенокси) бутаноатная соль (2,4-DB), 2-(4-хлор-2-метилфенокси)-пропаноатная соль (MCPP), 4-хлор-2-(метилфенокси)ацетатная соль (MCPA), 2-(2,4-дихлорфенокси)пропаноатная соль (дихлоропроп), 3,6-дихлор-2-метоксибензоатная соль (дикамба), 3-амино-2,5-дихлорбензоатная соль (хлорамбен) и тому подобные. Анионом соли может быть любой анион обычной карбоновой кислоты, такой как аммоний, органический аммоний, натрий, калий и тому подобные. Второй гербицид может составлять от 0% до 85% по весу.

Композиция по изобретению может также содержать обычные добавки к составам, обычно используемые в твердых сельскохозяйственных композициях, такие как красители, диспергирующие агенты, инертные наполнители и тому подобные. Подходящими являются такие диспергирующие агенты, как алкилнафталиновый конденсат, лигносульфонат, полиэтиленоксид и тому подобные, предпочтительно алкилнафталиновый конденсат. Предпочтительными являются инертные наполнители, которые растворяются в воде, такие как хлорид натрия, крахмал, сахар и тому подобные.

Композиция по изобретению может быть получена обычными методами сухого прессования или экструзией. Обычно, сухие ингредиенты механически размалываются или перемешиваются и затем либо загружаются в таблеточный пресс или уплотнитель, либо размолотый или перемешанный порошок увлажняется, экструдирован и высушивается. Затем гранулированный продукт просеивается и сортируется, обычными методами с получением сухих гранул с одинаковым размером однородных частиц.

На практике все твердые ингредиенты, включая имидазолиноновый гербицид и основания, предпочтительно в соотношении от около 0,9 до 2,0, более предпочтительно от около 1,1 до 1,7,

мольных эквивалентов имидазолинонов по отношению к основанию смешивают в течение около 30 минут в смесителе Munson производства Munson, Machinery Company, Utica, New York, или на аналогичном оборудовании. Воду для обработки, от около 7 до 12% по весу, предпочтительно около 10% по весу, распыляют в смесителе около 15 минут, пока продолжается перемешивание. Полученную увлажненную смесь помещают в корзиночный гранулятор и экструдирован. Продукт экструзии распределяют по лоткам и высушивают.

Для более ясного понимания изобретения далее ниже приведены конкретные примеры. Эти примеры являются только иллюстративными и не должны рассматриваться, как ограничивающие каким-либо образом объем и основные положения изобретения. Несомненно, для специалиста станут ясны различные модификации изобретения в дополнение к приведенным и описанным здесь. Такие модификации также подпадают под объем прилагаемой формулы изобретения.

Пример 1. Получение гербицидной водорастворимой гранулированной композиции.

Общая методика

Все твердые ингредиенты смешивали в течение около 30 минут. Воду для обработки, около 10% по весу, распыляли в смесь при работе смесителя и непрерывном перемешивании в течение 15 минут. Увлажненную смесь экструдировали, используя обычный настольный пресс-экструдер фирмы LCI Corporation (charlotte, North Carolina). Экструдат сушили в сушилке с проточным слоем и высушенный материал просеивали с получением частиц одного размера.

Используя вышеописанный метод, были получены следующие композиции, представленные в таблице 1, и оценена их стабильность при хранении.

Все композиции из таблицы 1 являются полностью растворимыми в воде при концентрациях, в 4 раза превышающих норму расхода для нанесения гербицида (0,2 г гранулированной композиции на 99,8г воды).

Как можно видеть из таблицы 1, все композиции стабильны при хранении.

Таблица 1

| Ингредиент | Назначение | % по весу | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------|-------|-------|
| | | A | B | C |
| 2- (4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил) -5-метоксиметил)-никотиновая кислота (98,2% техн) | Имидазолиноновый гербицид | 72,67 | 72,52 | 72,08 |
| Na ₂ CO ₃ | Основание | 11,55 | 2,90 | 19,22 |
| Аэрозоль ОТВ ¹ | Дисперсант | 0,61 | - | - |
| Ingerpon T77 ² | Дисперсант | 0,61 | - | - |
| Morwet EFV ³ | Дисперсант | - | 4,84 | 4,81 |
| STAR – DRI ⁴ | Инертный наполнитель | 11,55 | 4,84 | - |
| NaCl | Инертный наполнитель | - | 11,70 | - |
| Вода | Остаточная влажность | 3,00 | 3,20 | 3,90 |
| Отношение мольных эквивалентов основания к мольным эквивалентам гербицида | | 0,932 | 0,234 | 1,56 |
| Стабильность ⁵ - исходная (% по весу активного ингредиента) | | 71,05 | 71,05 | 72,8 |
| 3 месяца при 45°C | | 69,75 | 70,05 | 72,6 |
| 1 месяц при 55°C | | 71,20 | 72,85 | 73,5 |

- 1 Cyltech (Stamford, Connecticut)
- 2 GAF Chemicals Corporation (Wayne, New Jersey)
- 3 Witco (Houston, Texas)
- 4 a e Staley Manufacturing Company (Decatur, Illinois)
- 5 Пределы ошибки метода определения составляют $\pm 2\%$

Пример 2 Получение гербицидной водорастворимой гранулированной композиции, содержащей смесь активных ингредиентов

Используя, по существу, тот же метод, что описан в Примере 1, за исключением того, что в воде для обработки растворен краситель, получали следующую композицию и оценивали ее

Таблица 2

| Ингредиент | Назначение | % по весу |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------|
| 5-Этил-2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил) никотиновая кислота (96% техн.) | Имидазолиноновый гербицид | 19,92 |
| Натрий дикамба (78% техн.) | Второй гербицид | 73,56 |
| Углекислый натрий | Основание | 4,00 |
| Morwet ETW ¹ | Дисперсант | 1,00 |
| FD&C Blue | Краситель | 0,01 |
| Хлорид натрия | Инертный наполнитель | 1,51 |
| Отношение мольных эквивалентов основания к мольным эквивалентам имидазолинонового гербицида | | 1,14 |

- 1 Mitco (Houston Texas)
 - 2 Tricyn Colors (Elmwood Park, New Jersey)
- Исследуемую композицию (2,0г) добавляют к 98г воды в градуированном цилиндре. Цилиндр закупоривают и переворачивают до получения визуально полностью прозрачного раствора. Исследуемая композиция растворяется после 9 - 13 переворачиваний.
- Пример 3 Получение гербицидных водорастворимых гранулированных композиций

Общий способ

Все сухие ингредиенты размалывали, затем помещали в обычный настольный таблеточный пресс и прессовали под давлением около 500 - 1500пси с получением сухих гранул.

Используя вышеуказанный способ, получали следующие композиции, представленные в таблице 2. Все исследуемые композиции в таблице 3 являются растворимыми в воде в концентрациях в 4 раза выше, чем норма расхода гербицида.

Таблица 3

Гербицидные водорастворимые гранулированные композиции

| Ингредиент | Назначение | (% по весу) | | | | | | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | A | B | C | D | E | F | G | H |
| 2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-никотиновая кислота | Имидазолиноновый гербицид | 75,51 | - | - | - | - | - | - | - |
| 2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-5-метилникотиновая кислота | Имидазолиноновый гербицид | - | 77,86 | - | - | - | - | - | - |
| 5-этил-2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-никотиновая кислота | Имидазолиноновый гербицид | - | - | 70,59 | 71,01 | 69,09 | - | - | - |
| 2-(4-изопропил-4-метил-5-оксо-2-имидазолин-2-ил)-3-хлорникотиновая кислота | Имидазолиноновый гербицид | - | - | - | - | - | 72,63 | 67,29 | 66,45 |
| K ₂ CO ₃ | Основание | 22,45 | 20,01 | 25,49 | - | - | 23,52 | - | - |
| NaHCO ₃ | Основание | - | - | - | 28,40 | - | - | 32,07 | - |
| Agrosol OTB ¹ | Дисперсант | - | - | - | - | 30,30 | - | - | 32,69 |
| Morwet D-425 ² | Дисперсант | 0,20 | 2,62 | 0,65 | 0,60 | 0,22 | 0,22 | 0,63 | 0,66 |
| Целлюлозная камедь | Инертный наполнитель | 0,82 | - | - | - | - | - | - | - |
| STAR-DR ³ | | - | - | - | - | - | 1,76 | - | - |
| MYVAPLEX ⁴ 600 ⁴ | Инертный наполнитель | 1,02 | - | - | - | - | 1,96 | - | - |
| Отношение мольных эквивалентов основания к мольным эквивалентам имидазолинонового гербицида | | 1,1 | 1,0 | 1,5 | 2,2 | 1,5 | 1,4 | 2,8 | 1,8 |

¹ Cyltech (Stamford, Connecticut)

² Witco (Houston, Texas)

³ A.E. Staley Manufacturing Company (Decatur, Illinois)

⁴ Eastman Chemical Company (Kingsport, Tennessee)

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71