



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 58614

(13) C2

(51) 7 A01N57/20,25/30,25/02

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

(54) ГЛІФОСАТНИЙ СКЛАД

1

2

(21) 2001042324

(22) 18 08 1999

(24) 15 08 2003

(86) PCT/GB99/02726, 18 08 1999

(31) 9819693 4

(32) 10 09 1998

(33) GB

(46) 15 08 2003, Бюл. № 8, 2003 р.

(72) Бін Майкл Джон, GB, Хопкінс Дерек Джон, GB,
Оттавей Алан Віктор, GB, Формстоун Карл Ендрю,
GB

(73) СІНДЖЕНТА ЛІМІТЕД, GB

(56) EP 0364202 A, 18 04 1990

EP 0290416 A, 9 10 1988

(57) 1 Сильноконцентрований водний склад гліфосату, що включає калієву сіль гліфосату, алкілглюкозидну поверхнево-активну речовину і алкоксильовану алкіламінову поверхнево-активну речовину, в якій концентрація гліфосату - більше ніж 400 г/л з розрахунку на гліфосатну кислоту

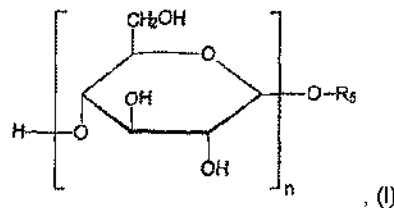
2 Гліфосатний концентрат за п 1, який відрізняється тим, що концентрація гліфосату складає від 440 до 540 г/л з розрахунку на гліфосатну кислоту

3 Гліфосатний концентрат за п 1 або 2, який відрізняється тим, що загальний вміст алкілглюкозиду і алкоксильованої алкіламінової поверхнево-активної системи складає від 160 до 300 г/л

4 Гліфосатний концентрат за п 3, який відрізняється тим, що відношення алкілглюкозиду до алкоксильованого алкіламіну в поверхнево-активній системі складає від 1 мас частини алкілглюкозиду на 1 мас частину алкоксильованого алкіламіну до приблизно 5 мас частин алкілглюкозиду на 1 мас частину алкоксильованого алкіламіну

5 Гліфосатний концентрат за п 4, який відрізняється тим, що відношення алкілглюкозиду до алкоксильованого алкіламіну в поверхнево-активній системі складає від 2 мас частин алкілглюкозиду на 1 мас частину алкоксильованого алкіламіну до приблизно 4 мас частин алкілглюкозиду на 1 частину алкоксильованого алкіламіну

6 Гліфосатний концентрат за будь-яким з попередніх пп, який відрізняється тим, що алкілглюкозид має формулу



в якій n являє собою ступінь полімеризації і знаходиться в діапазоні від 1 до 3, і R^5 являє собою алкільну групу з нерозгалуженим або розгалуженим ланцюгом, що має від 4 до 18 атомів вуглецю, або суміш алкільних груп, що мають середнє значення від 4 до 18 атомів вуглецю

7 Гліфосатний концентрат за п 6, який відрізняється тим, що R^5 являє собою 2-етил-1-гексил і n дорівнює від 1 до 2

8 Гліфосатний концентрат за будь-яким з попередніх пп, який відрізняється тим, що алкоксильований алкіламін є етоксильованим або пропоксильованим або змішано етоксильованим і пропоксильованим з C_{8-22} алкіламіном, що має ступінь алкоксильовання від 1 до приблизно 15

9 Гліфосатний концентрат за п 8, який відрізняється тим, що ступінь алкоксильовання складає від 4 до 12

10 Гліфосатний концентрат за п 1, який відрізняється тим, що концентрація калієвої солі гліфосату перевищує 400 г/л, виходячи з гліфосатної кислоти, загальна концентрація алкілглюкозиду і алкоксильованої алкіламінової поверхнево-активної системи у водному концентраті складає від приблизно 160 до 300 г/л, і відношення алкілглюкозиду до алкоксильованого алкіламіну складає від приблизно 1 мас частини алкілглюкозиду на 1 мас частину алкоксильованого алкіламіну до приблизно 5 мас частин алкілглюкозиду на 1 мас частину алкоксильованого алкіламіну

11 Спосіб пошкодження або знищення небажаних рослин, що полягає в розбавленні концентрованої композиції за будь-яким з попередніх пунктів і нанесенні на рослини гербіцидно ефективною кількістю вказаної розбавленої композиції

(13) C2

(11) 58614

(19) UA

Даний винахід відноситься до гліфозатного складу, зокрема до сильно концентрованого водного гліфозатного складу

N-фосфометилглїцин (що позначається тут під традиційною назвою гліфозат) є добре відомим гербицидом, який звичайно використовується в формі його солей. Гліфозат може використовуватися у вигляді різних рідких і твердих композицій, розроблених для того, щоб охопити весь діапазон промислових застосувань. Даний винахід відноситься до рідких концентрованих складів, пристосованих для їх розбавлення перед безпосереднім використанням. Безпеч таких концентратів комерційно доступні, але існують серйозні промислові і природоохоронні причини для пошуку збільшення концентрації гліфозату у водному складі понад тих, які звичайно доступні. З цього слідує, що сильно концентрований водний склад забезпечує задану дозу гліфозату в меншому об'ємі рідини, приводячи до значних переваг з точки зору зменшення транспортних, складських і вантажно-розвантажувальних витрат і меншої і більш зручної продажної місткості.

Добре зрозуміло, що в торговій практиці необхідно посилювати активність гліфозату шляхом використання однієї або більше поверхово активних речовин і в літературі було опубліковано багато ефективних оригінальних поверхово-активних речовин або змішаних поверхово-активних систем. Можливо додавати необхідну поверхово-активну систему окремо в змішувальний резервуар одночасно з розбавленням гліфозатного концентрату, і поверхово активна система може бути таким чином виключена з концентрату і додана окремо на стадії змішування в резервуарі. Однак, очевидно, що додавання окремої компоненти в змішувальний резервуар складає додаткову стадію перед розпиленням гербициду і вимагає від користувача точного вимірювання розчинів, що змішуються, для забезпечення правильних пропорцій в остаточному продукті. Таким чином, існує необхідність в сильно концентрованих розчинах гліфозату, в яких ефективна пропорція поверхово активної системи «включена» в композицію. Саме цей чинник досі обмежував практичну реалізацію ефективних сильно концентрованих розчинів гліфозату, що містять поверхово активну речовину, оскільки такі концентрати повинні бути фізично стабільні при тривалому зберіганні з можливо максимальним зберіганням при кімнатній температурі, з чим ймовірно стикаються при комерційному використанні. Виключно важко «включити» ефективний вміст поверхово активних систем в сильно концентровані склади, наприклад в склади, що містять гліфозатні солі з концентрацією більш ніж 400 або 450 г/л по відношенню до гліфозатної кислоти.

Додатковою проблемою, з якою стикаються у разі сильно концентрованих систем, що включають одночасно гліфозатну сіль і поверхово активну систему, є в'язкість. Переваги сильно концентрованої композиції, що має малий об'єм, можуть бути в більшій або меншій мірі зведені нанівець при практичному застосуванні, якщо композиція дуже в'язка для того, щоб її зручно було виливати з місткості або дуже в'язка, щоб від її залишків можна

було б швидко відмити місткість.

Багато які гліфозатні солі описані в літературі, але істотне комерційне використання отримали тільки рідкі концентрати, що містять триметилсульфонову сіль і ізопропіламінову сіль. У деяких твердих складах використовуються амонієва або натрієва сіль. Заявники виявили, що калієва сіль гліфозату найбільш придатна для отримання водних сильно концентрованих складів гліфозату, оскільки вона легко розчинна у воді з утворенням розчинів з великою щільністю (приблизно 1,45 г/см³). Всеохоплюючі дослідження традиційних поверхово активних систем, однак, показали, що надто важко включити ефективні концентрації поверхово активної речовини для забезпечення фізичної стабільності сильно концентрованої композиції, що містить солі гліфозату, такі як калійна сіль.

Згідно з даним винаходом заявляється сильно концентрований водний гліфозатний склад, що включає калієву сіль гліфозату, алкілглюкозидна поверхово-активна речовина і алкоксильована алкіламінова поверхово-активна речовина.

У даному описі термін «сильно концентрований» водний гліфозатний розчин означає концентрат, в якому концентрація гліфозату перевищує 400 г/л і особливо вище ніж 440 г/л по відношенню до змісту гліфозатної кислоти. Необхідно зазначити, що за виключенням спеціально обумовлених випадків, всі концентрації гліфозату приведені у вагових процентах відносно гліфозатної кислоти, навіть якщо гліфозат присутній у вигляді солі. У загальному випадку застосовне на практичній максимальне значення гліфозатної концентрації буде визначатися з точки зору в'язкості. Як буде сказано нижче, якщо концентрація значно перевищує 550 г/л можуть бути необхідні агенти, що модифікують в'язкість, при цьому склади, в яких концентрація перевищує 550 г/л, будуть дуже в'язкими для ефективного комерційного застосування при використанні звичайного обладнання. Особливо ефективні композиції згідно з винаходом, в яких вміст гліфозату складає від 440 г/л до приблизно 540 г/л.

Переважаючий загальний вміст алкілглюкозиду і алкоксильованої алкіламінової поверхово-активної системи у водному концентраті складає від приблизно 160 до 300 г/л, наприклад від приблизно 200 до 270 г/л. Хоча, якщо необхідно, можуть використовуватися додаткові поверхово-активні речовини відмінні від алкілглюкозиду і алкоксильованого алкіламіну, наявність таких додаткових поверхово-активних речовин, може небажано вплинути на стабільність композиції, якщо використовується верхня межа концентрації алкілглюкозиду і алкоксильованого алкіламіну.

Відношення алкілглюкозиду до алкоксильованого алкіламіну в поверхово активній системі переважно складає від приблизно 1 ваг частини алкілглюкозиду на 1 ваг частину алкоксильованого алкіламіну до приблизно 5 ваг частин алкілглюкозиду на 1 ваг частину алкоксильованого алкіламіну. Особливо переважно співвідношення від приблизно 1,5 або більш переважно 2 ваг частин алкілглюкозиду на 1 ваг частину алкоксильованого алкіламіну до приблизно 4 ваг частин алкілглюко-

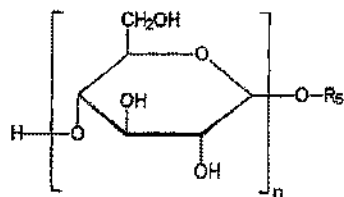
зиду на 1 ваг частину алкоксильованого алкіламіну

Хоча область даного винаходу не розглядається, як обмежена якою-небудь певною теорією, і хоч спосіб дії поверхово-активних речовин надто складний, вважається, що алкілглюкозид і алкоксильована алкіламінова функція з різним загальним механізмом здатні діяти спільно для забезпечення максимального активуючого ефекту одночасно з оптимальною здатністю бути включеними в сильно концентровані склади без втрати фізичної стабільності складу. Особливо вважається, що алкілглюкозид діє значною мірою пасивно, розташовуючись в більшій мірі на поверхні листа і зменшує фізичні властивості розчину, що розпилюється так, що він висихає для забезпечення ефективного поглинання. Одним з феноменів, який як вважається, є слідством цього способу дії, є те, що якщо завантаження алкілглюкозиду перевищує певний оптимальний діапазон, посилення активності перестає бути пропорційним завантаженню алкілглюкозиду. Додавання додаткового алкілглюкозиду в цьому випадку впливає малим чином. З іншого боку, вважається, що алкоксильовані алкіламіни діють по більш активному механізму, в якому алкоксильований алкіламін проникає в кутикулу листа і забезпечують посилення біологічної активності шляхом полегшення проникнення активного інгредієнта в систему рослини.

Таким чином, хоч можливо вводити досить високе завантаження алкілглюкозиду до сильно концентрованого складу гліфозату калію, посилення біологічної активності буде ставати меншим оптимального і додатково в'язкість отриманого розчину буде ставати небажано високою. З іншого боку, алкоксильовані алкіламіни в сильно концентрованих гліфозатних складах мають відносно низький поріг змішуваності. Однак, заявники виявили, що гліфозатна композиція, що заявляється з'єднує в собі здібність до досягнення високої концентрації калійної солі з оптимальним «пасивним» посиленням активності алкілглюкозиду і посиленням «проникнення», що забезпечується відносно низькими рівнями алкоксильованого алкіламіну, які цілком змішуються з системою. Сильно концентрована гліфозатна композиція, що заявляється, таким чином, містить більш високе сумарне завантаження поверхово-активної речовини, ніж те, що вважалося можливим для таких сильно концентрованих композицій до цього часу, і в результаті володіє чудовою біологічною активністю, порівнянню з багатьма комерційними складами із значно меншою концентрацією гліфозату. Відповідний вибір алкоксильованого алкіламіну, як обговорюється детально нижче, додатково забезпечує експлуатаційну в'язкість концентрату, яка добре укладається в допустимі технологічні межі.

Алкілглюкозид для використання згідно з винаходом може бути отриманий реакцією алканолів з глюкозою або іншими моно- або ди-, або полісахаридами. Термін «алкілглюкозид», який використовується тут, включає алкілмоноглюкозид і алкілполіглюкозид. Переважними алкілглюкозидами, що використовуються в даному винаході, є алкілглюкози, які отримуються реакцією глюкози з алканолами з нерозгалуженим або розгалуженим

ланцюгом або із сумішшю алканолів, наприклад із сумішшю алканолів, що містять від 7 до 18, переважно від 7 до 16 атомів вуглецю, наприклад від 8 до 10 атомів вуглецю або з одним спиртом з розгалуженим ланцюгом, що містить 8 атомів вуглецю. Число глюкозних груп на алкільну групу в молекулі може змінюватися і можуть використовуватися алкіл моно- або ди-, або поліглюкозні або сахаридні похідні. Комерційно доступні алкілполіглюкозиди звичайно містять суміш похідних, що мають середнє число глюкозних груп на алкільну групу. Таким чином алкілглюкозиди мають загальну формулу (I)



(I)

в якій n являє собою ступінь полімеризації і звичайно знаходиться в діапазоні від 1 до 3, наприклад від 1 до 2, і R^5 являє собою алкільну групу з нерозгалуженим або розгалуженим ланцюгом, що має від 4 до 18 атомів вуглецю, або суміш алкільних груп, що мають середню величину в межах заданого діапазону. Типові алкілглюкозиди є продуктом комерційно доступним під торговими назвами AL2042 (Imperial Chemical Industries PLC) and AGRIMUL PG 2067 (Henkel Corp), в якому n в середньому становить 1,7 і R^5 є сумішшю октилу (45%) і децилу (55%), комерційно доступним продуктом під торговою назвою AGRIMUL PG2069 (Henkel Corp), в якому n в середньому становить 1,6 і R^5 є сумішшю нонилу (20%), децилу (40%) і ундецилу (40%) і 2-етил-1-гексилглюкозидом, в якому R^5 являє собою 2-етил-1-гексил і його отримують з одного розгалуженого спирту (2-етил-1-гексанолу) і ступінь полімеризації (n) складає від 1 до 2, наприклад від 1,5 до 1,9, такий як приблизно 1,75.

Відповідна алкільна група в алкоксильованому алкіламіні містить від 8 до 22 атомів вуглецю (або в середньому від 8 до 22 атомів вуглецю, якщо є суміш алкільних груп) і може бути лінійною або розгалуженою. Найбільш переважно, щоб алкільні групи містили від 10 до 20 атомів вуглецю. Особливими прикладами переважних алкоксильованих алкіламінів є алкоксильовані похідні кокаміну, аміну тваринних жирів, олеїламіну і стеариламіну. Типово такі алкоксильовані алкіламінові поверхово-активні речовини доступні із середнім ступенем алкоксильовання від 1 до приблизно 15. Придатні алкокси групи включають етокси, пропокси або їх суміш. Етокси особливо переважна. Таким чином, алкоксильований алкіламін є відповідним етоксильованим або пропоксильованим або змішано етоксильованим і пропоксильованим з C_{8-22} алкіламіном, що має ступінь алкоксильовання від 1 до приблизно 15.

Хоч можливо використати в композиції згідно з винаходом алкоксильований алкіламін, що має середній ступінь алкоксильовання (або особливо етоксильовання) в комерційно доступному діапазо-

ні, наприклад від 1 до приблизно 15, заявники виявили, що етоксильовані алкіламіни, що мають високий ступінь етоксильовання, прше змішуються з сильно концентрованими композиціями, в порівнянні з тими, які мають менший ступінь етоксильовання. Таким чином, переважно, щоб середній ступінь алкоксілювання (і особливо етоксильовання) складав від 2 до 12. Заявники, також виявили, що незважаючи на те, що алкоксілювані алкіламіни, що мають низький ступінь алкоксілювання (або особливо етоксильовання) близько двох, мають схильність до збільшення в'язкості композиції. Таким чином, особливо переважно, щоб середній ступінь алкоксілювання (або особливо етоксильовання) складав від 4 до 12. Прикладом найбільш придатного алкоксілюваного алкіламіну є етоксильований алкіламін, що має середній ступінь етоксильовання приблизно 5, наприклад, етоксильований кокамін, що має середній ступінь етоксильовання приблизно 5.

Якщо в'язкість композиції висока, наприклад, якщо концентрація гліфозату кальцію прагне до верхньої межі діапазону, може бути доцільно додавати агент, який модифікує в'язкість. Придатні агенти, що модифікують в'язкість, включають пропілен гліколь. Звичайно при використанні складів, що містять алкілглюкозид, можна додавати протипінячу присадку. У технології відомі численні протипінячі добавки і комерційно доступні протипінячі добавки діють при дуже низьких концентраціях (наприклад, менше за 5г/л) і тому не здійснюють значного впливу на завантаження композиції.

Інші традиційні добавки, такі як пгроскопічні речовини, агенти, що посилюють активність (такі як неорганічні солі амонію), протиморозні добавки, агенти, поліпшуючі змочування, або інші додаткові поверхово-активні речовини можуть, якщо необхідно, додаватися, але в загальному випадку переважно не збільшувати завантаження композиції шляхом додавання таких матеріалів, особливо якщо вони присутні в значних кількостях. Схожим чином, при бажанні можуть вводитися додаткові водорозчинні гербіциди або інші агрохімікати, такі як фунгіциди та інсектициди, але даний винахід насамперед відноситься до композицій, в яких єдиним активним агрохімічним інгредієнтом є гліфозат.

При розбавленні для використання, композиції згідно з винаходом є активними проти широкого ряду бур'янів, включаючи однодольні і дводольні види. Композиції відповідним чином наносять безпосередньо на небажані рослини (застосування після сходу).

Таким чином, об'єктом даного винаходу, є та-

кож спосіб пошкодження або знищення небажаних рослин, який полягає в розбавленні концентрованої композиції згідно з винаходом і обробку рослин гербіцидно-ефективною кількістю вказаної розбавленої композиції.

Норма витрати даної композиції згідно з винаходом буде залежати від множини чинників, включаючи, наприклад, особливості рослин, зростання яких повинне інгібуватися, і чи повинна сполука поглинатися листям або коренем. У загальному випадку, однак, придатна норма витрати складає від 0,001 до 20 кілограм на гектар, тоді як від 0,025 до 10 кілограм на гектар може бути переважним.

Винахід ілюструється наступними прикладами, в яких всі частини і проценти приведені по вазі, за винятком спеціально обумовлених випадків.

Приклади з 1 по 15

У наступних прикладах, композиції були отримані шляхом розчинення гліфозатної кислоти (що означається в таблицях як PMG кислота) в достатній кількості 50%ваг розчині гідроксиду калію для нейтралізації кислоти і отримання солі калію. Так, наприклад, якщо концентрація PMG кислоти становила 450мг/л, відповідна частка 50% розчину гідроксиду калію становила 334г/л. Інші компоненти додавали у вказаних пропорціях (г/л) і воду додавали пропорційно до досягнення літра.

Всі склади оцінювали на фізичну стабільність при зберіганні при 54°C протягом 4 тижнів і при -10°C протягом двох тижнів. Склади, що отримали код стабільності «А» в таблицях з 1 по 4 нижче, залишалися фізично стабільними після цього тесту. Склади, що отримали код стабільності «В», залишалися фізично стабільними при кімнатній температурі, але переставали бути стабільними після 4 тижневого тесту при 54°C, показуючи наявність розділення фаз.

Алкілглюкозидом (APG), що використовується в таблицях з 1 по 4 був AGRIMUL PG2067, склад якого був представлений раніше.

ETHOMEEN C15 (ETHOMEEN є торговою маркою Akzo Nobel) є етоксильованим кокаміном, що має середній ступінь етоксильовання 5.

ETHOMEEN C12 є етоксильованим кокаміном, що має середній ступінь етоксильовання 2.

ETHOMEEN T15 є етоксильованим аміном тваринних жирів, що має середній ступінь етоксильовання 5.

ETHOMEEN T25 є етоксильованим аміном тваринних жирів, що має середній ступінь етоксильовання 15.

ETHOMEEN 322 є етоксильованим соєвим аміном, що має середній ступінь етоксильовання 12.

Таблиця 1

| Приклад № | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------------|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|
| PMG-кислота (г/л) | 540 | 500 | 450 | 450 | 450 | 450 | 450 |
| Алкілглюкозид (г/л) | 214 | 172,2 | 229 | 197 | 161 | 160 | 157 |
| «Ethomeen» C15 (г/л) | 50 | 46/3 | 50 | 50 | 75 | 75 | 100 |
| Протипінячі добавки (г/л) | 0,7 | 1,3 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 |
| Код стабільності | A | A | A | A | A | A | A |

Таблиця 2

| Приклад № | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|
| PMG-кислота (г/л) | 540 | 450 | 450 | 450 |
| Алкилглюкозид (г/л) | 186 | 197 | 161 | 126 |
| «Ethomeen» T15 (г/л) | 50 | 50 | 75 | 100 |
| Протипіняча добавка (г/л) | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 |
| Код стабільності | A | A | A | A |

Таблиця 3

| Приклад № | 12 | Приклад № | 13 |
|---------------------------|-----|---------------------------|-----|
| PMG-кислота (г/л) | 450 | PMG-кислота (г/л) | 450 |
| Алкилглюкозид (г/л) | 197 | Алкилглюкозид (г/л) | 197 |
| «Ethomeen» C15 (г/л) | 10 | «Ethomeen» C15 (г/л) | 10 |
| «Ethomeen» S22 (г/л) | 40 | «Ethomeen» T25 (г/л) | 40 |
| Протипіняча добавка (г/л) | 0,7 | Протипіняча добавка (г/л) | 0,7 |
| Код стабільності | A | Код стабільності | A |

Таблиця 4

| Приклад № | 14 | Приклад № | 15 |
|---------------------------|-----|---------------------------|-----|
| PMG-кислота (г/л) | 450 | PMG-кислота (г/л) | 540 |
| Алкилглюкозид (г/л) | 229 | Алкилглюкозид (г/л) | 186 |
| «Ethomeen» C12 (г/л) | 50 | «Ethomeen» C15 (г/л) | 50 |
| Протипіняча добавка (г/л) | 0,7 | Протипіняча добавка (г/л) | 1,3 |
| | | Пропілен гліколь | 25 |
| Код стабільності | A | Код стабільності | У |

Приклади 12 і 13 показують, що фізична стабільність складів виявляється задовільною при середньому вмісті етилен оксиду в алкоксильованому алкіламіні 10,6 (10 частин «Ethomeen» C15 і 40 частин «Ethomeen» S22), але має фізичну стабільність менше оптимальної, якщо середній вміст етилен оксиду в етоксильованому алкіламіні становить 13 (10 частин «Ethomeen» C15 і 40 частин «Ethomeen» T25).

У прикладі 15, в'язкість складу, що містить 540г/л гліфозатної кислоти зменшена шляхом додавання пропілен гліколю.

Приклади 16 і 17

Спосіб прикладів з 1 по 15 повторювали за винятком того, що алкилглюкозидом, що використовується був 2-етил-1-гексилглюкозид, що має ступінь полімеризації приблизно 1,75. Склади, що мають склад представлений в таблиці 5, були отримані і було виявлено, що вони стабільні принаймні в діапазоні від -10°C до 40°C.

Таблиця 5

| Приклад № | 16 | Приклад № | 17 |
|-------------------------------|-----|-------------------------------|-------|
| PMG-кислота (г/л) | 450 | PMG-кислота (г/л) | 500 |
| 2- етил гексил глюкозид (г/л) | 197 | 2- етил гексил глюкозид (г/л) | 172,2 |
| «Ethomeen» C15 (г/л) | 50 | «Ethomeen» C15 (г/л) | 46,3 |