



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 76738

(13) C2

(51) МПК

A01N 25/04 (2006.01)

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

(54) ВОДНА КОМПОЗИЦІЯ КОНЦЕНТРАТУ У ВИГЛЯДІ СУСПЕНЗІЇ ТА ГЕРБІЦИДНА КОМПОЗИЦІЯ НА ЇЇ ОСНОВІ

1

2

(21) 2003098339

(22) 04.02.2002

(24) 15.09.2006

(86) PCT/GB02/00468, 04.02.2002

(31) 0103761.3

(32) 15.02.2001

(33) GB

(46) 15.09.2006, Бюл. №9, 2006р.

(72) Гріффітс Ендрю Джон, GB, Барнетт Сара Елізабет, GB

(73) СІНДЖЕНТА ЛІМІТЕД, GB

(56) WO 9531898, A1, 30.11.1995

US 5 283 231, A, 01.02.1994

WO 9211254, A1, 09.07.1992

(57) 1. Водна композиція концентрату у вигляді суспензії, що містить (i) нерозчинний або частково розчинний агрохімічно активний інгредієнт і (ii) присадку, вибрану з групи, яка складається з блок-співполімерів етиленоксиду/пропіленоксиду, етоксированих спиртів, алкілполісахаридів, алкілфенілетоксилатів, поліетоксированих нонілфенілокси-карбонових кислот, етоксированих амінів твердого жиру, похідних на основі олії, сорбіту, етоксированих похідних сорбітану, діолових похідних ацетилену і поліетиленгліколю, причому концентрація вказаної присадки складає більше ніж 500г/л, яка **відрізняється** тим, що водна композиція концентрату додатково містить суспендуючу систему, що містить діоксид кремнію і алкілполівінілпіролідон.

2. Водна композиція концентрату у вигляді суспензії за п.1, яка має рН від 3 до 1,5.

3. Водна композиція концентрату у вигляді суспензії за будь-яким з пп.1-2, де алкільна група в алкілполівінілпіролідоні є C₄-C₃₀ алкільною групою.

4. Водна композиція концентрату у вигляді суспензії за будь-яким з пп.1-3, де середня молекулярна маса алкілполівінілпіролідону складає від 1000 до 25000.

5. Водна композиція концентрату у вигляді суспензії за будь-яким з пп.1-4, де концентрація алкілполівінілпіролідону складає від 5 до 30г/л.

6. Водна композиція концентрату у вигляді суспензії за будь-яким з пунктів 1-5, де діоксид кремнію є колоїдним діоксидом кремнію.

7. Водна композиція концентрату у вигляді суспензії за пунктом 6, де колоїдний діоксид кремнію має площу поверхні більшу за 100м²/г.

8. Водна композиція концентрату у вигляді суспензії за пунктами 6 або 7, де колоїдний діоксид кремнію має середній розмір первинних частинок менший за 20нм.

9. Водна композиція концентрату у вигляді суспензії за будь-яким з пп.1-8, де концентрація діоксиду кремнію складає від 10 до 40г/л.

10. Водна композиція концентрату у вигляді суспензії за будь-яким з пп.1-9, де концентрація присадки вище приблизно 650г/л.

11. Водна композиція концентрату у вигляді суспензії за будь-яким з пп.1-10, де суспензія містить мінімум близько 5% мас. води.

12. Водна композиція концентрату у вигляді суспензії за будь-яким з пп.1-11, де агрохімічно активним інгредієнтом є мезотрион або сулкотрион.

13. Водна композиція концентрату у вигляді суспензії за пунктом 12, де агрохімічно активним інгредієнтом є мезотрион.

14. Гербіцид, який включає водну композицію концентрату у вигляді суспензії за будь-яким з пунктів 12 або 13.

Даний винахід відноситься до агрохімічної композиції і, зокрема, до агрохімічної концентрованої композиції у вигляді суспензії.

Агрохімікати звичайно пропонують споживачеві у вигляді концентрату, який потім розбавляють

перед вживанням. Хоча можна додавати присадку (домішки, що підвищують біологічну активність) в змішувач в місці розбавлення, переважно і більш зручно для споживача, якщо присадки включені в концентрат композиції. Використаний тут термін

(13) C2

(11) 76738

(19) UA

"присадка" означає систему для підвищення агрохімічної біологічної активності, що містить одну або більше домішок, що підвищують біологічну активність. Якщо агрохімічно активний інгредієнт є нерозчинним або лише частково розчинним у воді, зручно подавати його в формі концентрату у вигляді суспензії, в якому тонко роздрібнені тверді частки агрохімікату суспендовані у водній композиції. Важливо, щоб тверді частки залишалися суспендованими у водній композиції. Важливо, щоб тверді частки залишалися суспендованими в концентрованій композиції без помітного розділення протягом тривалого періоду часу в звичайних умовах, що зустрічаються в комерційній практиці. Як правило, саме тому необхідно вводити в концентрат у вигляді суспензії суспендуючі або структуруючі агенти. Присадка, введена як домішки, що підвищують біологічну активність, звичайно не виконує помітної або достатньої мірою функцію суспендуючого або структуруючого агента, і для вказаної мети повинні бути використані різні агенти. Фактично присутність великої кількості присадки в композиції і, отже, зменшення вмісту води в композиції (які є вельми бажаними через ефективність і перспективи ефективності) ставить виробника перед головними проблемами і, зокрема, виключає застосування звичайних суспендуючих агентів, таких як полісахаридні смоли, для ефективності яких необхідною є їх гідратація.

Заявник виявив суспендуючий агент, який є несподівано ефективним навіть в концентраті у вигляді суспензії, що містить високий рівень присадки і, отже, знижений вміст води.

Таким чином, згідно з даним винаходом запропонована водна композиція концентрату у вигляді суспензії нерозчинного або частково розчинного агрохімічно активного інгредієнту, що має концентрацію домішки вище за 500г/л і, що характеризується тим, що використана в ній суспендуюча система містить діоксид кремнію і алкілполівінілпіролідон.

Заявник додатково виявив, що суспендуюча система згідно з винаходом забезпечує розв'язання проблеми, що виникає у випадку, якщо концентрат у вигляді суспензії має низьке значення рН, оскільки низький рН додатково обмежує вибір суспендуючих агентів, тому, що звичайні агенти, такі як бентоніт, неефективні при низькому рН. Існує декілька причин, з яких концентрат у вигляді суспензії повинен мати низький рН, і даний винахід загалом застосовний для всіх таких композицій. Наприклад, мезотрион є агрохімічно активним інгредієнтом, розчинність якого сильно залежить від рН і який має сильно знижену розчинність при низькому рН. Більш того мезотрион виявляє тенденцію до повільного і тривалого розкладу у водному розчині, і тому бажано обмежити його розчинність шляхом роботи з низьким рН. Так, хоч переваги даного винаходу в значенні здатності підтримувати високе завантаження присадки полягають в здатності працювати в широкому діапазоні рН, звичайно винахід має переваги, якщо концентрат у вигляді суспензії має рН від приблизно рН 9 (вище якого діоксид кремнію починає розчинятись) до рН 1,5; винахід переважний при більш низькому рН

концентрату у вигляді суспензії, наприклад, нижчому за приблизно 3.

Згідно з додатковим аспектом даного винаходу забезпечена водна композиція концентрату у вигляді суспензії нерозчинного або частково розчинного агрохімічно активного інгредієнту, що має рН нижчий за рН 3, яка характеризується тим, що суспендуюча система, що використовується, містить діоксид кремнію і алкілполівінілпіролідон.

Хоча не існує особливої нижньої межі рН концентрату у вигляді суспензії і рН 1,5 може бути придатним для відповідної системи присадки, в комерційній практиці звичайно бажано для зменшення надмірної корозійності композиції домагатися мінімального значення рН приблизно 2,2. Таким чином, використаний тут термін "низький рН" означає рН від 3 до 1,5 і переважно від 3 до 2,2, наприклад, від приблизно 2,2 до приблизно 2,4.

Згідно з додатковим аспектом даний винахід забезпечує водну концентровану композицію у вигляді суспензії нерозчинного або частково розчинного агрохімічно активного інгредієнту, що має концентрацію присадки, такої, як визначена тут, вище за 500г/л і рН від 3 до 1,5, яка характеризується тим, що в ній використана суспендуюча система, що містить діоксид кремнію і алкілполівінілпіролідон.

Алкілполівінілпіролідон є гребінчастим полімером, що характеризується головним ланцюгом полівінілпіролідону, що має висячі алкільні групи. Звичайно алкільна група відходить від кожної структурної ланки вінілпіролідону, хоча це не є принциповим. Алкільна група є переважно C₄-C₃₀ алкільною групою і специфічні приклади комерційно доступних алкілполівінілпіролідонів мають алкільні групи з довжиною ланцюга від 4 до 16. Середня молекулярна маса алкілполівінілпіролідону переважно дорівнює від 1000 до 25000, наприклад, від 5000 до 10000.

Діоксид кремнію переважно є колоїдним діоксидом кремнію і найбільш переважно гідрофільним діоксидом кремнію. Комерційно доступний колоїдний діоксид кремнію має площу поверхні в інтервалі від 50м²/г до 380м²/г і середній первинний розмір частинок 7-50нм. Переважно колоїдний діоксид кремнію має площу поверхні більше 100м²/г, наприклад, від 150 до 380м²/г. Переважно колоїдний діоксид кремнію має середній первинний розмір частинок менше за 20нм, наприклад, від 7 до 20нм.

Вважається, що система може бути структурована введенням алкілполівінілпіролідону і діоксиду кремнію. Заявник виявив, що структурування концентратів у вигляді суспензії даного винаходу забезпечує відмінну стабільність, навіть якщо концентрат у вигляді суспензії піддають зсувній силі, наприклад, при перемішуванні. У комерційній практиці бажано, щоб концентрат у вигляді суспензії мав максимальне розшарування 20% і переважно не більше 15% в прискореному тесті протягом більше ніж 8 тижнів при 40°C, де показник стабільності (% розшарування) визначений в прикладах. Ідеальна композиція має не більше за 2% розшарування.

Природа присадки не є критичною для винаходу, і фахівці в даній області здатні вибрати відповідні системи присадок для оптимізації біологічної активності активного інгредієнту, що розглядається. Широкий набір типів присадок є доступним фахівцям в даній області, і, не наводячи вичерпного переліку, потрібно сказати, що звичайно система присадки може, наприклад, містити один або більше підсилювачів, таких як блокспівполімер етиленоксиду з пропіленоксидом, етоксилати спиртів (такі як Brij 97 і Brij 93), алкілполісахариди (такі як Atplus 435™), алкіл фені л етоксилати (такі як Agral 90™), поліетоксильовані нонілфенілоксикарбонові кислоти (такі як Sandoran MA-18), етоксилати амінів твердого жиру, похідні масел/олій (мінеральних або рослинних) (такі як Atplus 41 IF™ і Atplus 463™), сорбіт, етоксильовані похідні сорбіту (такі як один з серії поверхнево-активних речовин Tween™), похідні ацетиленових діолів (такі як один з серії Surfynol) і поліетиленгліколь. Біологічна активність може бути додатково підвищена включенням в композицію одного або більше змочувальних агентів, таких як етоксилати коротколанцюгових спиртів.

В одному аспекті даного винаходу концентрація присадки (тобто загальна концентрація домішок, що підвищують біологічну активність) є більшою, ніж 500г/л. Для досягнення максимального підвищення активності активного інгредієнту може бути бажаною концентрація присадки більше, ніж приблизно 650г/л. Чим вище концентрація присадки, яку додають для забезпечення бажаного підвищення біологічної дії, тим важче одержати стабільний концентрат у вигляді суспензії. Переваги даного винаходу найбільш очевидні при більш високих концентраціях присадки. Верхня межа концентрації присадки може бути визначена шляхом практичного розгляду такого факту, що підвищення вмісту присадки зменшує вміст води в концентраті у вигляді суспензії. Ефективний концентрат у вигляді суспензії повинен містити мінімум близько 5% води.

Вважається, що структурування концентрату у вигляді суспензії даного винаходу досягають введенням алкілполівінілпіролідону і діоксиду кремнію. Концентрація алкілполівінілпіролідону переважно складає від 5 до 30г/л і більш переважно від 10 до 30г/л. При бажанні можуть бути використані більш високі концентрації алкілполівінілпіролідону, і це також входить в область винаходу, але заявник виявив, що підвищення концентрації алкілполівінілпіролідону вище переважного рівня може дати незначну або не дати зовсім додаткової стабілізації і за деяких обставин навіть зменшити стабілізацію. Наприклад, якщо як активний інгредієнт використаний мезотрион, особливо переважною є концентрація алкілполівінілпіролідону від 10 до 20г/л.

Збільшення вмісту діоксиду кремнію підвищує ступінь структурування, але в той же час підвищує в'язкість композиції. Так, для забезпечення ефективного структурування потрібно мінімум близько 10г/л діоксиду кремнію, тоді як концентрація близько 40г/л може дати композицію, яка є надто в'яз-

кою для практичних цілей. Концентрація діоксиду кремнію переважно дорівнює від 20 до 35г/л.

Точні концентрації використаних алкілполівінілпіролідону і діоксиду кремнію залежать від природи всіх інших компонентів, включаючи воду, в композиції. Отже, інтервали, вказані вище, є тільки зразковими і застосування концентрації за межами вказаних інтервалів також входить до області винаходу.

Як зазначено вище, хоча концентрат у вигляді суспензії згідно з винаходом може бути використаний для широкого ряду нерозчинних активних інгредієнтів (тобто це відноситься до активних інгредієнтів, розчинність яких у воді така, що в концентраті присутня значна кількість твердої речовини), він особливо може застосовуватись для концентратів у вигляді суспензії, які або містять велику кількість присадки, або включають в себе активний інгредієнт, який вимагає низького рН в композиції, або і те і інше. Концентрація активного інгредієнту в концентраті у вигляді суспензії не є критичною для цілей даного винаходу, але звичайно складає від 50г/л до 500г/л, наприклад, від 75г/л до 250г/л. Прикладами вказаних активних інгредієнтів можуть бути згаданий мезотрион або сулкотрион. Якщо активними інгредієнтами є мезотрион або сулкотрион, концентрована композиція згідно з винаходом особливо підходить для використання як гербіциду.

Звичайно для досягнення бажаного низького рН необхідно підкислювати концентрат у вигляді суспензії. Може бути використаний будь-який підкислюючий агент, але заявник виявив, що, зокрема, може застосовуватись фосфорна кислота, оскільки вона забезпечує відмінний контроль за рН композиції. З деякими активними інгредієнтами, такими як мезотрион, фосфорна кислота дає внутрішню буферну систему.

Для досягнення найбільш підходящого балансу між підвищенням ефекту структурування за рахунок взаємодії діоксиду кремнію/алкілполівінілпіролідону і необхідністю уникнути надмірної в'язкості композиції може бути бажаним додавати агент, що модифікує в'язкість. Фахівцям в даній галузі відома множина агентів, що модифікують в'язкість, і типовими прикладами є прості ефіри, такі як диметиловий ефір дипропіленгліколю і н-бутиловий ефір трипропіленгліколю, можливо етоксильовані C₆₋₁₀ спирти, такі як н-октанол, 2-етилгексанол і 3-бутоксипропан-2-ол, і гліколи, такі як діацетат пропіленгліколю. Заявник виявив, що н-октанол є недорогим і ефективним агентом, що модифікує в'язкість, який може навіть давати деякі додаткові сприятливі ефекти, такі як елемент підвищення біологічної активності. Агент, що модифікує в'язкість, може бути присутнім в концентрації від 0 до 250г/л, наприклад, від 50 до 150г/л.

Можуть також бути включені інші домішки, звичайно присутні в концентратах у вигляді суспензії. У комерційні концентрати у вигляді суспензій часто є переважним, наприклад, включати піногасники, і заявник виявив, що для введення в суспензію у вигляді концентрату згідно з винаходом як піногасники особливо підходять силікони.

Піногасник звичайно присутній в концентрації від 0,5 до 5г/л, наприклад, від 0,5 до 2г/л.

При подрібненні твердого активного інгредієнту для утворення концентрату у вигляді суспензії бажано додавати диспергатор для стабілізування початкової суспензії. Звичайно таким диспергатором є блокспівполімер етиленоксиду з пропіленоксидом з молекулярною масою 3000, що містить приблизно 50% за вагою гідрофобних блоків. Вказані диспергатори можуть бути додані при бажанні, але не вважаються обов'язковими для утворення ефективного концентрату у вигляді суспензії, оскільки введення алкілполівінілпіролідону і діоксиду кремнію забезпечує ефективне структурування. Звичайно диспергатор може бути присутнім в концентрації від 0 до 20г/л.

Звичайно концентрат у вигляді суспензії готують подрібненням технічної вологої пасту агрохімічно активного інгредієнту в присутності інших компонентів композиції. Порядок додавання компонентів не є критичним, хоча є переважним, щоб алкілполівінілпіролідон і діоксид кремнію були

присутніми перед подрібненням, так, щоб структурування композиції відбувалося негайно вслід за подрібненням. Перевагою композиції згідно з винаходом є те, що ефект структурування, що є результатом введення діоксиду кремнію і алкілполівінілпіролідону, швидко рекуперував наслідки застосування сил зсуву під час подрібнення, так, щоб зменшити тенденцію до агрегації подрібнених твердих активних частинок. Зручно додавати діоксид кремнію або алкілполівінілпіролідон після всіх інших компонентів (але перед подрібненням), так, щоб структурування композиції відбувалося після гомогенізування компонентів. Підкислення концентрату у вигляді суспензії до бажаного рН можна проводити при бажанні до подрібнення, але зручніше після.

Приклади

Винахід проілюстрований наступними прикладами, в яких всі частини і проценти дані за вагою, якщо не вказане інше.

Нижче наданий опис продуктів, використаних в прикладах:

Компонент	Опис
TWEEN 20 (TWEEN є товарним знаком компанії Uniqema)	Етоксильований монолаурат (20) -сорбіту
RHODASURF DA630E (RHODASURF є товарним знаком компанії Rhodia)	Етоксильований (6) -ізодециловий спирт
PLURONIC PE10500 (PLURONIC є товарним знаком компанії BASF)	Поліетиленоксид-поліпропіленоксид-блокспівполімер поліетиленоксиду
AGRIMER AL-22 (AGRIMER є товарним знаком компанії ISP)	Алкілований полівінілпіролідон
AEROSIL 300 (AEROSIL є товарним знаком компанії Degussa)	Гідрофільний колоїдний діоксид кремнію

Приклад 1

Концентрат у вигляді суспензії мезотриону був приготовлений за наступним загальним способом:

Присадку (як визначено тут) і агент, що модифікує в'язкість (якщо він використаний), відважували в посудину і гомогенізували. Диспергатором для мезотриону (якщо він використаний) звичайно є блокспівполімер етиленоксиду з пропіленоксидом, який зручно нагріти до його температури плавлення (звичайно від 35°C до 60°C в залежності від точної природи продукту) і додати в розплавленому стані при перемішуванні. Потім додавали алкілполівінілпіролідон і перемішування продовжували до одержання гомогенного продукту. Потім додавали бажану кількість води і перемішували разом з піногасником (якщо його використали).

Додавали технічну вологу пасту мезотриону і починали перемішування з високою швидкістю, яке продовжували до утворення гомогенної суспензії. Потім в посудину відважували колоїдний

кремній, змочували для утворення застосовної помірної швидкості міксеру і потім перемішування закінчували, використовуючи високу швидкість. Одержували гомогенну, гладку, рухливу і в'язку рідину. Вказану заздалегідь приготовлену суміш подрібнювали із застосуванням мінімотору "Eiger" до одержання розміру 100% частинок менше 50мкм і більше 70% більше ніж 5мкм, виміряних із застосуванням робочого сита S "Malvern".

Одержану густотерту суміш підкисляли до рН від 2,2 до 2,4 при 20°C, використовуючи ортофосфорну кислоту (85,5% за вагою), і концентрат у вигляді суспензії перемішували приблизно 5 хвилин, використовуючи лопатеву мішалку для досягнення ефективного змішання. Стабільність композиції оцінювали, як описано нижче.

Композиції, одержані із застосуванням вищеписаного загального способу, приведені в Таблиці 1.

Таблиця 1

Компонент	Концентрація (г/л)	Номер прикладу					
		1	2	3	4	5	6
Мезотрион		100	100	100	100	100	100
TWEEN 20		490,5	490,5	490,5	490,5	490,5	490,5
RHODASURF DA630E		218	218	218	218	218	218
PLURONIC PE10500		16,4	16,4	16,4	16,4	16,4	16,4
AGRIMER AL-22		16,4	19,6	16,4	27,3	16,4	19,6
AEROSIL 300		26,2	32,7	32,7	32,7	29,4	29,4
Октан-1-ол		87,2	87,2	54,5	87,2	87,2	54,5
Фосфорна кислота (85,5% за вагою)		24,5	24,5	24,5	24,5	24,5	24,5
ПіногасникMSA		1	1	1	1	1	1
Вода		до 1 літру	до 1 літру	до 1 літру	до 1літру	до 1 літру	до 1 літру

Таблиця 1 (продовження)

Компонент	Концентрація	Номер прикладу				
		7	8	9	10	11
Мезотрион		100	100	100	100	100
TWEEN 20		490,5	490,5	490,5	490,5	490,5
RHODASURF DA630E		218	218	218	218	218
PLURONIC PE10500		16,4	16,4	16,4	16,4	16,4
AGRIMER AL-22		19,6	16,4	24,0	16,4	16,4
AEROSIL 300		29,4	32,7	32,7	26,2	26,2
Октан-1-ол		87,2	87,2	87,2	87,2	87,2
Фосфорна кислота (85,5% за вагою)		24,5	24,5	24,5	24,5	24,5
Піногасник MSA		1	1	1	1	1
Вода		до 1 літру	до 1 літру	до 1літру	до 1 літру	до 1літру

Стабільність кожної композиції концентрату у вигляді суспензії вимірювали в прискореному тесті таким чином:

Концентрат у вигляді суспензії вливали в гранульований скляний циліндр, який підтримували при тестовій температурі (25°C). Нестабільність (розділення фаз) проявлялась в появі прозорого шару у верхній частині циліндру. Показник стабільності (процент розділення) відмічали як % прозорого шару (висота відділеного прозорого шару

від загальної висоти композиції, помножена на 100).

Визначали, що більш низький показник стабільності відноситься до більшої стабільності композиції. Слід зазначити, що вказана прискорена проба представляє вельми жорсткі умови і було визначено, що 16 тижнів при 40°C відповідають більш ніж чотирьом рокам в нормальних умовах навколишнього середовища. Результати для 16 тижнів зберігання при 25°C наведені в Таблиці 2 нижче.

Таблиця 2

Проба зберігання 16 тижнів при 25°C

№ прикладу	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
Показник стабільності (% прозорого шару)	1,5	1,00	0,5	1,5	1,5	1,0	0,5	1,0	1,0	0,5