



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2015 00222**

(22) Data de depozit: **25.03.2015**

(30) Prioritate:
26.03.2014 GB 1405445.6

(41) Data publicării cererii:
30.09.2015 BOPI nr. **9/2015**

(71) Solicitant:
• **ROTAM AGROCHEM INTERNATIONAL
COMPANY LIMITED,**
29 CHEUNG LEE STREET, CHAI WAN,
HONG KONG, CN

(72) Inventatori:
• **BRISTOW JAMES TIMOTHY,**
29 CHEUNG LEE STREET, CHAI WAN,
HONG KONG, CN;
• **WU YIFAN,**
29 CHEUNG LEE STREET, CHAI WAN,
HONG KONG, CN

(74) Mandatar:
ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI

(54) **COMPOZIȚIE ERBICIDĂ, METODĂ PENTRU PREPARAREA
EI ȘI UTILIZAREA ACESTEIA**

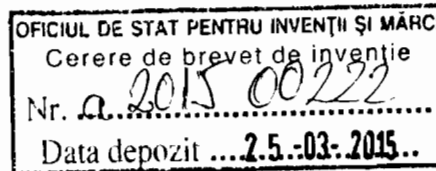
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție erbicidă și la o metodă pentru prepararea acesteia, utilizată la controlul creșterii plantelor. Compoziția conform invenției conține microcapsule având un înveliș de polimer cuprinzând clomazonă și un stabilizator conținând uree, în care clomazona este prezentă, în procente de greutate, 20...50% raportat la compoziție, iar ureea este prezentă, în procente în greutate, 1...30% raportat la materialul încapsulat în microcapsule. Metoda conform invenției constă în furnizarea unei faze nemiscibile cu

apa, care conține clomazonă, uree, un izocianat, opțional un agent de reticulare, furnizarea unei faze apoase conținând unul sau mai mulți surfactanți, combinarea fazei nemiscibile în apă cu faza apoasă, formându-se astfel microcapsule din poliuree, care conțin picăturile de fază nemiscibilă cu apa, și reticularea microcapsulelor.

Revendicări: 36





Compoziție ierbicidă, metodă pentru prepararea ei și utilizarea acesteia

Prezenta invenție se referă la o compoziție ierbicidă care conține clomazona ca ingredient activ. Invenția se mai referă la prepararea formulării și la utilizarea acesteia.

Formulări de clomazonă sunt cunoscute și sunt disponibile comercial. O formulare comercială de clomazonă este un concentrat emulsifiabil pe bază de solvent (EC). Formularea este în general preparată prin dizolvarea ingredientului activ clomazonă într-un solvent organic lichid inert, împreună cu un sistem de emulsifiere adecvat. Amestecarea combinației rezultate cu apa, formează în mod spontan o emulsie ulei în apă a soluției clomazonă/solvent.

Formularea de clomazonă disponibilă comercial este un concentrat emulsie. O astfel de formulare are următoarele dezavantaje:

1. Formularea conține cantități mari de solvenți organici ca toluen, xilen, a căror prezență este o risipă de resurse și contribuie la poluarea serioasă a mediului.
2. Clomazona are o presiune de vapori relativ ridicată și este volatilă, conducând la o utilizare scăzută în uz, ceea ce duce la dozaje mari aplicate pe câmp și la un cost ridicat;
3. Clomazona este susceptibilă să se răspândească de la locul de aplicare, ceea ce dăunează altor recolte adiacente sensibile pentru care clomazona este fitotoxică. Pentru a evita astfel de pericole de răspândire a vaporilor, pulverizarea mecanică a formulărilor de clomazonă pe pământ trebuie să fie făcută cu foarte mare atenție, mai precis la presiune scăzută, utilizând cantități mari de pulverizări de apă, alegând condiții cu puțin vânt sau deloc, și pulverizând de două ori pe zi. Când se aplică formularea este necesar să se ia în considerare direcția vântului, viteza vântului. Este necesară o deosebită atenție pentru a evita culturile sensibile, ca pomii fructiferi și legumele. Pulverizarea în aer a formulărilor de clomazonă cunoscute în prezent nu este fezabilă.

Practica agricolă modernă necesită un control îmbunătățit la aplicarea compușilor biologic activi la plantele țintă. Acest control îmbunătățit asigură la rândul său un număr de avantaje. În primul rând controlul îmbunătățit al ingredientului activ permite să fie utilizați compuși care au o stabilitate crescută pe perioade extinse de timp. Mai mult, controlul îmbunătățit conduce la o reducere a pericolului de mediu prezentat de compoziția ierbicidă. În

plus, controlul îmbunătățit conduce la o scădere a toxicității acute a compoziției și permite rezolvarea oricărei incompatibilități dintre ingrediente.

Este cunoscut faptul că microîncapsularea este o tehnică care oferă un număr de avantaje în îmbunătățirea controlului care poate fi atins la livrarea formulărilor ierbicide, comparativ cu alte tehnici de formulare în domeniul substanțelor agrochimice. Au fost dezvoltate și sunt cunoscute în domeniu câteva procedee de bază pentru prepararea formulărilor microîncapsulate de compuși activi ca ierbicide. Mai precis, tehnicile cunoscute de microîncapsulare includ coacervarea, polimerizarea interfacială și polimerizarea in-situ. Cele mai multe formulări CS (suspensii de microcapsule) disponibile comercial sunt fabricate prin polimerizare interfacială. Exemple de formulări CS comerciale preparate în acest mod includ Chlorpyrifos CS, Lambda-cyhalothrin CS, Fluorochloridone CS și Methylparation CS. Când sunt uscate astfel de formulări, ele formează granule care conțin microcapsule dispersabile în apă, ingredientul activ fiind conținut în microcapsule. Microcapsulele acționează pentru a conține ingredientul activ, astfel încât când este aplicată formularea, de exemplu ca o dispersie în apă, ingredientul activ este eliberat lent din microcapsule și răspândirea sa în afara locului aplicării este limitată.

Clomazona, (2-[(2-clorofenil)metil]-4,4-dimetil-3-izoxazolidinona) este un ierbicid binecunoscut pentru a controla soia, bumbacul, maniocul, porumbul, rapița, trestia de zahăr, tabacul și alte recolte. Este cunoscută în domeniu formularea clomazonei prin microîncapsulare. Totuși, datorită proprietăților fizice ale clomazonei, de exemplu volatilitatea sa ridicată, determinarea formulării optime este încă o provocare foarte mare.

De exemplu, US 6.380.133 dezvoltă o tehnică de încapsulare a clomazonei în microcapsule care au un înveliș de poliuree reticulată. Totuși, controlul vitezei de eliberare a clomazonei tot nu este satisfăcător.

O metodă cunoscută pentru prepararea unei formulări CS este prin polimerizare interfacială. În această metodă, ingredientul activ este dizolvat într-un solvent, împreună cu monomeri și/sau prepolimeri. Amestecul rezultat este dispersat într-o fază apoasă conținând unul sau mai mulți emulsifianți, în mod opțional unul sau mai mulți coloizi protectori, și, în mod opțional, prepolimeri suplimentari. Un perete al capsulei este format în jurul picăturilor de ulei

ca rezultat al polimerizării interfaciale care are loc la interfața ulei/apă în prezența unui catalizator sau prin încălzire.

Solvenții, deși în general inerti în formularea finală, sunt utilizați în microîncapsularea ingredientilor activi pentru a efectua un număr de roluri, de exemplu dizolvând componentul activ pentru a permite încapsularea ingredientilor activi solizi, și ajustând viteza de difuzie a substanței active prin peretele polimeric, ceea ce ajută la controlul eliberării ingredientilor activi din microcapsule când a fost aplicată formularea. În plus, pot fi aleși solvenți, care în afara rolului lor de a dizolva componentii activi, să influențeze calitatea emulsiei, de exemplu prin menținerea unei viscozități scăzute în timpul etapelor de emulsifiere și polimerizare.

EP1.652.433 descrie o formulare ierbicidă care constă dintr-o compoziție lichidă apoasă având suspendată în ea o multitudine de microcapsule solide, microcapsulele având un perete al capsulei de polimer condensat poros din cel puțin unul dintre poliuree, poliamidă sau copolimer amidă-uree. Microcapsulele sunt formate pentru a încapsula clomazona ca ingredient activ. În capsule, clomazona este dizolvată într-un solvent organic inert cu punct de fierbere ridicat, mai precis un di-(C₃-C₆)alchil ester ramificat al acidului 1,2-benzendicarboxilic.

EP0792100 descrie un procedeu pentru prepararea unei formulări de clomazonă încapsulată. Procedeu implică o etapă de furnizare a unei faze lichide nemiscibile cu apa constând din clomazonă și polimetilen polifenil izocianat, cu sau fără un solvent hidrocarbură aromatică. EP 0792100 descrie microîncapsularea clomazonei prin prepararea unei faze nemiscibile cu apa conținând anumite cantități de clomazonă și polimetilen polifenil izocianat (PMPPI), împreună cu un solvent aromatic. Solventul este indicat să fie opțional în cazul formulărilor cu încărcări mari de clomazonă. Totuși, formulările exemplificate conțin în general un solvent petrolier într-o cantitate între 4 până la 6% greutate.

EP 1840145 dezvăluie o formulare microîncapsulată de clomazonă, în care clomazona este dizolvată într-un solvent, mai precis ciclohexanonă și este reținută în microcapsule având un înveliș format dintr-un polimer preparat prin polimerizare interfacială implicând reacția unui izocianat cu un derivat de acetilen carbamidă.

Există o necesitate pentru o formulare îmbunătățită de clomazonă, mai precis pentru o formulare îmbunătățită de clomazonă microîncapsulată.

În mod surprinzător, s-a găsit acum că o formulare microîncapsulată de clomazonă poate fi obținută utilizând ureea ca stabilizator. Mai precis, a fost găsită o formulare îmbunătățită care utilizează uree ca stabilizator în microcapsule.

În mod corespunzător, sub un prim aspect, prezenta invenție furnizează o compoziție constând din microcapsule având un înveliș de polimer și conținând clomazonă și un stabilizator, stabilizatorul constând din uree.

Clomazona este numele comun al 2-[(2-clorofenil)metil]-4,4-dimetil-3-izoxazolidinonei, un compus cunoscut a fi activ ca ierbicid și fiind disponibil comercial. Formularea prezentei invenții poate conține clomazonă ca singur ingredient activ ca ierbicid. În mod alternativ, pot fi prezenți în formulare unul sau mai mulți alți ingrediente activi, fie în microcapsule și/sau în faza apoasă.

Compoziția prezentei invenții o formulare microîncapsulată de clomazonă cu eliberare controlată conținând alge ca purtător pentru ingredientul activ clomazonă. Compoziția are avantajele unui impact redus asupra mediului, unei creșteri a producției agricole cu eficiență înaltă, unei ușurințe a utilizării și unei toxicități reduse.

Este surprinzător să se găsească că includerea ureei în microcapsulele prezentei invenții conduce la un control îmbunătățit asupra eliberării ingredientului activ și permite componentului activ să fie țintit cu eficiență mai mare. În plus, utilizarea ingredientului activ este îmbunătățită, reducând cantitatea de component activ necesar a fi utilizată. Procedul pentru prepararea compoziției este de asemenea cu ușurință aplicat pe scală comercială.

Formularea poate conține clomazonă în orice cantitate adecvată pentru a furniza nivelul cerut de activitate, când este aplicat unui loc pentru controlul creșterii plantelor. Preferabil, formularea conține clomazonă într-o cantitate de cel puțin 10% greutate, preferabil de cel puțin 20%, mai bine de cel puțin 40%. Formulările având cel puțin 50% greutate clomazonă sunt de asemenea luate în considerare în prezenta invenție.

Ureea este prezentă în microcapsule în cantitate suficientă pentru a acționa ca un stabilizator pentru cantitatea necesară de ingredient activ clomazonă. Cantitatea de uree în materialul încapsulat în microcapsulele prezentei invenții poate varia între aproximativ 1% și aproximativ 30% greutate, preferabil între aproximativ 5% și aproximativ 25% greutate, mai bine între aproximativ 10% și aproximativ 20% greutate, și mai bine între aproximativ 10% și

aproximativ 15% greutate. S-a găsit că o cantitate de uree de aproximativ 12,5 % greutate este foarte adecvată în multe exemple de realizare.

Materialul conținut în microcapsule poate consta în esență din clomazonă și uree. Totuși, într-un exemplu de realizare preferat, microcapsulele conțin de asemenea un purtător lichid. O serie preferată de purtători lichizi sunt uleiurile, preferabil uleiuri vegetale.

Exemple de uleiuri vegetale care pot fi utilizate în prezenta invenție includ ulei de măsline, ulei de capoc, ulei de ricin, ulei de palmier, ulei de camelii, ulei de nucă de cocos, ulei de susan, ulei de porumb, ulei de rice bran, ulei de arahide, ulei de semințe de bumbac, ulei de semințe de rapiță, ulei de semințe de in, și ulei de lemn chinezesc ('tung oil'). Dintre aceste uleiuri vegetale, este în mod special preferat uleiul de porumb.

Purtătorul lichid poate fi prezent în orice cantitate adecvată. Preferabil, purtătorul lichid este prezent într-o cantitate între aproximativ 5 și 50% greutate din materialul din microcapsule, preferabil între aproximativ 10 și 40% greutate, mai bine între 15 și 35% greutate. În mod special preferată este o cantitate de purtător lichid între 20 și 30% greutate, cu aproximativ 25% greutate fiind în mod special adecvat pentru multe exemple de realizare.

Raportul de greutate al purtătorului lichid față de ingredientul activ, din capsule este preferabil între 1 : 2 la 1 : 99, preferabil între 1 : 4 până la 1 : 99. Într-o compoziție preferată, sunt prezente 1 până la 20 părți greutate purtător lichid și 40 până la 99 părți de greutate clomazonă.

Compoziția prezentei invenții cuprinde microcapsule având un perete al capsulei formată dintr-un polimer. Polimerul microcapsulelor este poros, permițând eliberarea controlată a ingredientului activ clomazonă din interiorul microcapsulelor. Viteza de eliberare a ingredientului activ din microcapsule poate fi controlată într-un mod cunoscut, de exemplu prin alegerea adecvată a polimerilor utilizați pentru a prepara microcapsulele, alegerea dimensiunii microcapsulelor, porozității polimerului, și a prezenței componentelor în microcapsule. Sunt cunoscute în domeniu sisteme de polimeri adecvate pentru utilizarea în formularea microîncapsulată a prezentei invenții. Polimerul care formează peretele microcapsulelor este format preferabil prin polimerizare interfacială. Exemple de polimeri adecvați care formează microcapsulele includ polimeri condensați poroși din unul sau mai mulți dintre poliuree, poliamidă sau copolimer amidă-uree.

Poliureele sunt polimeri preferați pentru microcapsule. Poliureele pot fi formate prin polimerizare interfacială a unui izocianat, mai precis a unui izocianat polifuncțional.

Poliizocianații utilizați ca componente materii prime conform invenției pot fi poliizocianați alifatici sau aromatici. De exemplu, poliizocianații aromatici pot fi 1,3- și/sau 1,4-fenilen diizocianați, 2,4-, 2,6-tolilen diizocianați (TDI), TDI brut, 2,4'-, 4,4'-difenilmetan diizocianat (MDI), MDI brut, 4,4'-diizocianatbifenil, 3,3'-dimetil-4,4'-diizocianat bifenil, 3,3'-dimetil-4,4'-diizocianat difenilmetan, naftilen-1,5-diizocianat, trifenilmetan-4,4',4''-triizocianat, m- și p-izocianat fenilsulfonil izocianat, poliaril poliizocianat (PAPI), difenilmetan-4,4'-diizocianat (PMDI), polimetilen polifenil izocianați (PMPPI) și derivați și prepolimeri ai izocianaților aromatici.

Poliizocianații alifatici pot fi etilendiizocianat, hexametilen diizocianat (HDI), tetrametilen diizocianat, dodecametilen diizocianat, 1,6,11-undecan triizocianat, 2,2,4-trimetil-hexametilen diizocianat, lizin diizocianat, 2,6-diizocianat metil caproat, bis(2-izocianat etil) fumarat, bis(2-izocianat etil) carbonat, 2-izocianat etil-2,6-diizocianat hexanoat, trimetilhexametilen diizocianat (TMDI), dimer acid diizocianat (DDI), izoforonă diizocianat (IPDI), diciclohexil diizocianat, diciohexilmetan diizocianat (H-MDI), ciclohexilen diizocianat, toluendiizocianat hidrogenat (HTDI), bis(2-izocianat etil)-4-ciclohexen-1,2-dicarboxilat, 2,5- și/sau 2,6-norbornan diizocianat, poliizocianați aralifatici având 8 până la 15 atomi de carbon, m- și/sau p-xililen diizocianat (XDI), alfa- alfa-, alfa-, alfa-tetrametil xililen diizocianat (TMXDI), etilen diizocianat, hexametilen diizocianat, (HDI), tetrametilen diizocianat, dodecametilen diizocianat, 1,6,11-undecan triizocianat, 2,2,4-trimetil-hexametilen diizocianat, lizină diizocianat, 2,6-diizocianat metil caproat, bis(2-izocianat etil)fumarat, bis(2-izocianat etil)carbonat, 2-izocianat etil-2,6-diizocianat hexanoat, trimetilhexametilen diizocianat (TMDI), dimer acid diizocianat (DDI) și derivați și prepolimeri ai izocianaților alifatici.

Pot fi de asemenea utilizate reziduurile de la distilare obținute din producerea comercială a izocianaților care conțin grupe izocianat, în mod opțional ca soluții în unul sau mai mulți din poliizocianații menționați mai sus. Pot fi utilizate orice amestecuri din poliizocianații menționați mai sus.

Izocianații preferați pentru formarea poliureelor sunt cunoscuți în domeniu și sunt disponibili comercial, inclusiv alfa-, alfa-, alfa- alfa-tetrametil xililen diizocianat (TMXDI),

hexametilen diizocianat (HDI), derivat HDI (Trimer HDI, Uretdionă HDI) care sunt disponibile comercial Desmodur®N3600, XP2410 și N3400, izoforonă diizocianat (IPDI), polimetilen polifenil izocianați (PMPPi), metilen difenil izocianat (MDI), poliaril poliizocianat (PAPI) și toluen diizocianat (TDI).

Dimensiunea microcapsulelor poate fi aleasă pentru a asigura proprietățile necesare ale formulării, mai precis viteza de eliberare a ingredientului activ clomazonă din microcapsule. Microcapsulele pot avea o dimensiune a particulelor în intervalul între 0,5 și 60 micrometri, preferabil între 1 și 60 micrometri, mai bine între 1 și 50 micrometri. S-a găsit că un interval de dimensiuni ale particulei între 1 și 40 micrometri, preferabil între 1 și 30 micrometri este în mod special adecvat.

Microcapsulele pot conține polimerul într-o cantitate adecvată pentru a furniza proprietățile cerute ale formulării. Preferabil, polimerul este prezent într-o cantitate între 2% și 25% greutate din microcapsule, preferabil între 3 și 20%, mai bine între 5 și 15% greutate. O cantitate în mod special adecvată de polimer în microcapsule este în intervalul între 5 și 12% greutate.

Formularea din primul aspect al prezentei invenții poate conține microcapsulele așa cum au fost descrise mai sus suspendate într-o fază apoasă. Faza apoasă constă din apă, împreună cu alți componenți necesari pentru a furniza proprietățile dorite pentru formulare, de exemplu stabilitatea suspensiei și dispersabilitatea microcapsulelor. Componente adecvate pentru includerea în faza apoasă a formulării sunt cunoscute în domeniu și sunt disponibile comercial. Componente adecvate sunt cele care îmbunătățesc și mențin dispersabilitatea și suspensia microcapsulelor, și includ unul sau mai mulți surfactanți, stabilizatori, emulsifianți, modificatori de vâscozitate, coloizi protectori, și similare.

Lignosulfonații sunt componente preferate pentru includerea în faza apoasă, pentru a menține dispersabilitatea și suspensia microcapsulelor. Cantitatea din unul sau mai mulți lignosulfonați din compozițiile prezentei invenții poate varia între aproximativ 0,1 și aproximativ 20% greutate, dar din motive de costuri cantitatea este în general nu mai mare de aproximativ 10%, preferabil nu mai mare de aproximativ 8%, preferabil nu mai mare de aproximativ 6%, și mai bine nu mai mare de aproximativ 5% din compoziție ca greutate. În general unul sau mai mulți sulfonați au o cantitate de cel puțin aproximativ 0,5% greutate din compoziție, deși pot fi

utilizate și cantități mai mici de aproximativ 0,1%. În general unul sau mai mulți sulfonați sunt în cantitate de cel puțin aproximativ 1% din compoziție și chiar mai tipic de cel puțin aproximativ 2% greutate din compoziție. Cantitatea de lignosulfonați necesară pentru a furniza un grad dorit de stabilitate depinde de microcapsule și de alți ingrediente din compoziție, și poate fi determinată prin experimentare simplă.

Lignina, elementul de bază al lignosulfonaților este formată în plante lemnoase și este un polimer natural complex în ceea ce privește structura și omogenitatea. Lignosulfonații sunt lignine din plante sulfonate și sunt coproduși comerciali binecunoscuți din industria hârtiei. Lignosulfonații utili în prezenta invenție pot fi preparați printr-o modificare chimică a elementului de bază lignina utilizând procedeul sulfit de obținere a pulpei sau un procedeu kraft de obținere a pulpei (cunoscut de asemenea ca procedeu sulfat) care include sulfonarea ulterioară. Aceste procedee de obținere a pulpei sunt binecunoscute în industria hârtiei. Procedeul sulfit de obținere a pulpei și procedeul kraft sunt descriși în literatura publicată de Lignotech (de ex. "Specialty Chemicals for Pesticide Formulations", Octombrie, 1998) și MeadWestvaco Corp (de ex. "From the Forests to the Fields", iunie, 1998). Preparatele brute de lignosulfonat conțin în general în afara ligninei sulfonate alte substanțe chimice derivate din plante ca zaharuri, acizi de zaharuri și rășini, ca și substanțe chimice anorganice. Deși astfel de preparate lignosulfonate brute pot fi utilizate pentru compozițiile prezentei invenții, preferabil preparatele brute sunt întâi rafinate pentru a furniza un lignosulfonat de puritate mai înaltă. Lignosulfonații din contextul prezentei dezvăluiri și revendicări includ de asemenea lignosulfonați care au fost în mare măsură modificați chimic. Exemple de lignosulfonați care au fost în mare măsură modificați chimic sunt oxiligninele în care lignina a fost oxidată într-un procedeu de reducere a numărului de grupe acid sulfonic și de grupe metoxil și care cauzează transpoziții care cresc numărul de grupe fenolice și acid carboxilic. Un exemplu de oxilignină este VANISPERSE A comercializat de BORREGAARD Ligno Tech.

Lignosulfonii variază în funcție de cation, gradul de sulfonare și masa moleculară medie. Lignosulfonații prezentei invenții pot conține cationi sodiu, calciu, magneziu, zinc, potasiu sau amoniu sau amestecuri ale acestora, dar preferabil conțin sodiu. Gradul de sulfonare este definit ca numărul de grupe sulfonat per 1000 unități greutate moleculară de lignosulfonați și în producții disponibile comercial variază în general între aproximativ 0,5 până la 4,7.

Lignosulfonații din compozițiile prezentei invenții conțin preferabil un grad de sulfonare variind între aproximativ 0,5 și aproximativ 3,0. Lignosulfonații conținând un grad de sulfonare între aproximativ 0,5 și aproximativ 3,0 pot fi preparați prin sulfonarea controlată din procedeul kraft de obținere a pulpei. De exemplu, gradul de sulfonare utilizând procedeul kraft de obținere a pulpei este 2,9 pentru REAX88A, 0,8 pentru REAX85A și 1,2 pentru REAX907, care sunt descrise pe larg mai jos. Masa moleculară medie a lignosulfonaților disponibili comercial variază în general între aproximativ 2000 până la aproximativ 15.100. Lignosulfonații pentru utilizarea în compozițiile prezentei invenții au preferabil o masă moleculară medie peste aproximativ 2900.

Exemple de produși lignosulfonați rafinați disponibili comercial utili în compozițiile prezentei invenții includ, dar nu sunt limitate la, REAX88A (sarea de sodiu a unui polimer lignină kraft cu masă moleculară mică modificat chimic solubilizat prin cinci grupe sulfonat, comercializat de MeadWestvaco Corp.), REAX85A (sarea de sodiu a unui polimer lignină kraft cu masă moleculară mare, comercializat de MeadWestvaco Corp.), REAX100M (sarea de sodiu a unui polimer lignină kraft cu masă moleculară mică comercializat de MeadWestvaco Corp.) și Kraftspare DD-5 (sarea de sodiu a unui polimer lignină kraft cu masă moleculară mare modificat chimic, comercializat de MeadWestvaco Corp.).

În plus, faza apoasă poate conține unul sau mai mulți agenți de ajustare a pH-ului, de exemplu acid citric.

Faza apoasă poate constitui orice cantitate potrivită a formulării, cu condiția ca microcapsulele să fie bine dispersate și menținute în suspensie. În general, faza apoasă va constitui între 15 până la 50% greutate din formulare, preferabil între 20 și 45%, mai bine între 25 și 35%.

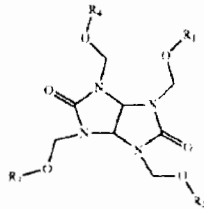
Formularea prezentei invenții poate fi utilizată într-un mod cunoscut pentru a controla creșterea plantelor. Mai precis, formularea poate fi diluată cu apă până la concentrația cerută de ingredient activ și aplicată unui loc în mod cunoscut, ca prin pulverizare.

S-a găsit de asemenea că formularea prezentei invenții poate fi de asemenea preparată într-o formă uscată adică fără ca microcapsulele să fie suspendate într-o fază apoasă.

Formularea acestui aspect al invenției, în uz, este în general amestecată cu apă la nivelul cerut de diluție pentru a forma o suspensie de microcapsule într-o fază apoasă, care poate fi apoi utilizată și aplicată într-un mod cunoscut, așa cum este descris mai sus.

Formulările prezentei invenții pot fi preparate într-un mod analog preparării formulărilor cunoscute de microîncapsulare. În general, reactanții care formează polimerul pereților microcapsulelor sunt dispersați între o fază organică lichidă și o fază lichidă apoasă, astfel încât polimerizarea are loc la interfața între cele două faze. De exemplu, în cazul microcapsulelor formate din poliuree, izocianatul, în mod opțional cu un agent de reticulare, ca un agent de reticulare derivat de acetilen carbamidă (ACD), este dispersat în sistemul de colofoniu (rosin) - solvent organic, împreună cu ingredientul activ clomazonă, în timp ce adjuvantul este dispersat în faza apoasă. Cele două faze sunt apoi amestecate pentru a lăsa polimerul să se formeze la interfață.

Derivații de acetilen carbamidă (ACD) utili ca agenți de reticulare sunt cunoscuți în domeniu, de exemplu așa cum au fost dezvoltăți în US2011/0269063. ACD adecvați sunt de asemenea cunoscuți ca rășini glicoluril și includ cei reprezentați prin următoarea formulă:



în care R1, R2, R3 și R4 reprezintă fiecare independent un atom de hidrogen sau un alchil cu, de exemplu, 1 până la aproximativ 12 atomi de carbon, 1 până la aproximativ 8 atomi de carbon, 1 până la aproximativ 6 atomi de carbon sau cu 1 până la aproximativ 4 atomi de carbon.

Rășina glicoluril poate fi solubilă în apă, dispersabilă sau nedispersabilă. Exemple de rășină glicoluril includ rășini alchilate/alcoxilate în grad înalt, parțial alchilate/alcoxilate sau alchilate/alcoxilate mixt, și mai precis rășina glicoluril poate fi metilată, n-butilată sau izobutilată. Exemple specifice de rășină glicoluril includ CYMEL® 1170, 1171 și 1172. Rășinile CYMEL®glicoluril sunt disponibile comercial de la CYTEC Industries, Inc.

Acetilen carbamidele în mod normal lichide, în esență total alchilate mixt, în esență total hidroximetilate sunt o clasă de agenți de reticulare, a căror materie primă este acetilen

carbamida per se, care este cunoscută de asemenea ca acetilen diuree care este preparată prin reacția a doi moli de uree cu un mol de glioxal. Denumirea chimică precisă pentru acetilen carbamidă este tetrahidroimidazo-(4,5-d)imidazol2,5(1H,3H)-diona. Acetilen carbamida poate fi total hidroximetilată prin reacția unui mol de acetilen carbamidă cu patru moli de formaldehidă. Produsul rezultat este identificat ca tetrametilenhidroxi acetilen carbamida. Tetrametilenhidroxi acetilen carbamida reacționează apoi cu o anumită cantitate de metanol astfel încât să se metileze parțial acetilen carbamida total hidroximetilată care este apoi urmată de alchilare cu un alcool monohidric alifatic superior care conține între doi și patru atomi de carbon. Acești alcooli monohidrici pot fi alcooli primari sau secundari. Acești alcooli alifatici monohidrici superiori conținând doi până la patru atomi de carbon pot fi etanol, n-propanol, izopropanol, n-butanol, izobutanol și similare. Este uneori avantajos să se metileze complet tetrametilen hidroxi acetilen carbamida și apoi utilizând o reacție de transesterificare să se incorporeze în măsura dorită etanol, propanol sau butanol în derivatul acetilen carbamidă.

Acești derivați de acetilen carbamidă total hidroximetilați, total eterificați nu sunt considerați a fi materiale rășinoase întrucât ei sunt ca entități individuale, compuși puri simpli sau amestecuri de compuși puri simpli dar ei sunt compuși care pot forma potențial rășini care intră în reacție chimică cu anumite materiale polimerice non-gelifiate, dispersabile în apă ionică când sunt supuse la căldură și în mod special când sunt supuse la căldură în condiții acide. Conceptul de grad de metilare sau mai larg alchilare, în medie și conceptul de grad de hidroximetilare, în medie va fi discutat aici în continuare pentru ca acest concept să fie pe deplin înțeles.

Teoretic este posibilă hidroximetilarea totală a acetilen carbamidei, adică să fie produsă tetrametilenhidroxi acetilen carbamida. Totuși, adesea, într-o compoziție comercială care se presupune a fi tetrametilenhidroxi acetilen carbamida, când este analizată, aceasta poate prezenta un grad parțial de hidroximetilare. Este bine recunoscut faptul că hidroximetilarea parțială nu se consideră a fi posibilă. Ca o consecință, atunci când o compoziție conține la analiză un grad de hidroximetilare de 3,70, 3,80 sau 3,90 trebuie recunoscut faptul că aceasta reprezintă un grad mediu de hidroximetilare al compusului acetilen carbamida și stabilește logic că compoziția hidroximetilată menționată anterior este alcătuită dintr-un amestec dintr-o cantitate preponderentă de tetrametilenhidroxi acetilen carbamidă cu cantități comparativ mici

de trimetilenhidroxi acetilen carbamidă și, poate, cantități ne semnificative incluzând urme de astfel de derivați ca dimetilenhidroxi acetilen carbamida și chiar monometilenhidroxi acetilen carbamida. Același concept de medii este aplicabil de asemenea alchilării sau eterificării compoziției de tetrametilenhidroxi acetilen carbamida. Nu poate exista, pe baza prezentului raționament, o alchilare fracționată, și, ca o consecință, când este analizată, o anumită compoziție arată că gradul de metilare este, în medie, între aproximativ 0,9 și 3,60 și că alchilarea superioară are un grad mediu de etilare, propilare și/sau butilare, în medie, corespunzător între aproximativ 2,80 și 0,40, trebuie concluzionat că este prezentă într-o astfel de compoziție o multitudine de eteri micști ai tetrametilenhidroxi acetilen carbamidei. De exemplu, poate fi prezent ceva monometil eter, trietil eter al tetrametilenhidroxi acetilen carbamidei, ceva dimetil eter, dietil eter al tetrametilenhidroxi acetilen carbamidei, ceva trimetileter, monoetileter al tetrametilenhidroxi acetilen carbamidei. Pot fi chiar urme de tetrametileter al tetrametilenhidroxi acetilen carbamidei. Pot fi de asemenea prezenți cu diverșii metil eteri ai tetrametilenhidroxi acetilen carbamidei diferiți mono, di și trietil eteri, mono, di și tripropil eteri și mono, di și tri butil eteri ai tetrametilenhidroxi acetilen carbamidei. Este posibil să se producă un monometil eter, monoetil eter, monopropil eter, monobutil eter al tetrametilenhidroxi acetilen carbamidei care ar putea fi clasat ca derivat alchilat tetramixt. Este în general preferat, totuși, să se utilizeze numai un alcool monohidric superior conținând doi până la patru atomi de carbon cu alcoolul metilic pentru a face un eter mixt al tetrametilenhidroxi acetilen carbamidei. Producții alchilați dimicști sunt, de aceea, preferați deși pot fi utilizați și derivații alchilați tramicști ca și derivații alchilați tetramicști.

În ceea ce privește ACD-urile sunt preferate ACD-urile din producții comerciale de tipul Powderlink® 1174 și Cymel®, mai bine Cymel®1171 (care este o rășină glicouril înalt alchilată) și Cymel®1170 (care este o rășină glicouril butilată). S-a găsit ca utilizarea prepolimerilor de tip Cymel duce la un curs mai neregulat al reacției comparativ cu utilizarea Powderlink® 1174. De aceea ACD preferat în mod special este Powderlink® 1174 (adică tetrakis (metoximetil)glicoluril, CAS Nr. 17464-88-9). Trebuie notat că producții comerciale pot avea compuși alții decât monomerii la care se face referire pe etichetă (de exemplu, Powderlink® 1174 poate conține oligomeri).

Alegerea agentului de reticulare și cantitatea prezentă pot fi utilizate pentru a controla porozitatea peretelui de polimer al microcapsulei. Preferabil, compoziția conține agentul de reticulare într-o cantitate între 0,1 până la 20%, preferabil între 0,5 și 15% greutate din microcapsule.

Sub un alt aspect prezenta invenție furnizează o metodă pentru a prepara o compoziție ierbicidă, metoda cuprinzând etapele de:

furnizarea unei faze nemiscibile cu apă conținând clomazonă, uree, un izocianat și în mod opțional un agent de reticulare ACD;

furnizarea unei faze apoase conținând unul sau mai mulți surfactanți;

combinarea fazei nemiscibile în apă și a fazei apoase pentru a forma o dispersie de fază nemiscibilă în apă în faza apoasă;

formarea astfel microcapsule de poliuree conținând picături de fază nemiscibilă cu apă și reticularea microcapsulelor.

Metoda cuprinde combinarea unei faze nemiscibile în apă și a unei faze apoase. Aceasta se realizează în astfel de condiții, încât sub agitare, să formeze o dispersie a fazei nemiscibile în apă în faza apoasă.

Faza apoasă conține cel puțin un surfactant sau emulsifiant, pentru a asista în formarea dispersiei fazei nemiscibile cu apa în faza apoasă. Alte componente necesare pentru a imprima proprietățile dorite compoziției finale, așa cum s-a notat mai sus, pot fi incluse în faza apoasă.

Microcapsulele sunt formate prin reacții de polimerizare interfacială ale izocianatului, și apoi sunt reticulate de rășina ACD. Reacția de polimerizare este preferabil lăsată să aibă loc înainte ca dispersia să fie agitată.

Microcapsulele odată formate sunt reticulate, preferabil prin încălzire, pentru a întări pereții de polimer ai microcapsulelor. Reticularea are loc în general la o temperatură între 30 și 60°C, preferabil între 40 și 50°C, o durată de timp suficient de lungă, de obicei între 1 și 5 ore, mai bine între 2 și 4 ore.

Compoziția rezultată este apoi preferabil filtrată, după răcire, pentru a furniza o suspensie de microcapsule în faza apoasă. Produsul rezultat este o formulare CS de clomazonă adecvată pentru utilizare și aplicații așa cum a fost descris mai sus, mai precis prin

diluarea cu apă și aplicarea prin pulverizare, utilizând tehnici cunoscute în domeniu. Dacă ar fi necesar să se prepare microcapsule uscate compoziția rezultată este supusă unei etape de uscare, pentru a îndepărta faza apoasă. Pot fi utilizate orice tehnici de uscare adecvate, uscarea prin pulverizare fiind deosebit de eficientă.

Compoziția poate fi preparată cu microcapsule preparate din alți polimeri, așa cum s-a notat anterior aici, utilizând reactivii adecvați de formare a pereților într-un mod analog modului de lucru de mai sus.

Alți componenți care mai pot fi prezenți în faza lichidă nemiscibilă cu apa și care pot fi încapsulați în microcapsulele terminate sunt cunoscuți în domeniu și includ surfactanți, stabilizanți și similare. Mai precis, pot fi incluși antioxidanți în sistemul de solvenți din microcapsule. Așa cum este descris mai sus, prepararea formulării poate necesita încălzirea formulării pentru a reticula pereții din polimer ai microcapsulelor. Încălzirea formulării poate crește gradul de oxidare al componenților activi. În consecință pot fi incluși unul sau mai mulți antioxidanți. Antioxidanți adecvați sunt cunoscuți în domeniu și sunt disponibili comercial. Exemple includ hidroxitoluen butilat (BHT) și hidroxianisol butilat (BHA). Antioxidantul poate fi prezent în orice cantitate adecvată pentru a reduce sau preveni oxidarea ingredientului activ și a-i menține stabilitatea. Cantitatea de oxidant poate fi în intervalul între 0,005 și 1% greutate din microcapsule, preferabil între 0,01 și 0,05% greutate.

Dimensiunea microcapsulelor poate fi controlată de un număr de factori în prepararea compoziției acestei invenții, așa cum s-a notat mai sus. Mai precis, dimensiunea microcapsulelor poate fi controlată incluzând unul sau mai mulți alți componenți în faza lichidă nemiscibilă cu apa din microcapsule, mai precis unul sau mai mulți surfactanți. Balanța hidrofilă-lipofilă (HLB) a surfactanților utilizați poate influența dimensiunea microcapsulelor formate în compoziție, cu surfactantul sau combinațiile de surfactant cu un HLB mai mic dând naștere la microcapsule având un diametru mai mic. Surfactanți solubili în ulei adecvați sunt cunoscuți și disponibili comercial, de exemplu Atlox 4912, un surfactant copolimer bloc A-B-A având un HLB scăzut de aproximativ 5,5. Alți surfactanți copolimeri bloc pot fi utilizați, mai precis cei alcătuiți din poliglicol, de exemplu polipropilenglicol, poliacizi grași hidroxilați. Surfactanții pot fi prezenți în orice cantitate adecvată pentru a conferi dimensiunea cerută a particulei microcapsulelor în timpul preparării compoziției. O concentrație preferată în faza

nemiscibilă cu apa este între 1 și 30%, preferabil de aproximativ 5 până la 25% greutate din microcapsule.

Faza lichidă din microcapsule conține preferabil cel puțin 20% clomazona, preferabil cel puțin 30%, mai bine 50% greutate clomazonă. Clomazona poate fi prezentă în materialul încapsulat într-o cantitate între 1% până la 95% greutate, preferabil între 1% și 90%, mai bine între 5% și 90% greutate.

Sub un alt aspect, prezenta invenție furnizează utilizarea unei formulări cu clomazonă așa cum a fost descrisă aici anterior în controlul creșterii plantelor.

Sub un alt aspect, prezenta invenție furnizează o metodă pentru controlul creșterii plantelor într-un loc, metoda constând în aplicarea la locul respectiv a unei formulări de clomazona microîncapsulată așa cum a fost descris aici anterior.

Exemple de realizare ale prezentei invenții vor fi descrise acum, numai pentru ilustrare, prin următoarele exemple.

EXEMPLE

Exemplul 1

Prepararea unei formulări de clomazonă microîncapsulată

O fază nemiscibilă cu apa și o fază apoasă au fost preparate având următoarea compoziție (cu cantitățile componentelor exprimate în % greutate din compoziția finală):

Faza nemiscibilă cu apa

Clomazona	50,0 g
PAPI (de ex. Dow Chemicals)	3,50 g
Ulei de porumb	20,0 g
Powderlink® 1174	2,0 g
Uree	10,0 g

Faza apoasă

Lignosulfonați	3,0 g
----------------	-------

Atlox 4913(surfactant; de ex. Croda International)	0,6 g
Acid citric	0,14 g
Apă	25,51 g

Ureea, PAPI, clomazona, Powderlink® 1174 și ulei vegetal au fost combinate prin măcinare pentru a forma un amestec lichid uniform nemiscibil cu apa. O soluție de Atlox 4913, lignosulfonați și alți adjuvanți în apă a fost încălzită în vasul unui blender Warning la aproximativ 50°C. Soluția a fost agitată în timp ce a fost adăugat lent amestecul lichid nemiscibil cu apa, pentru a forma o emulsie uniformă de fază nemiscibilă cu apa dispersată uniform prin faza apoasă continuă, moment în care a avut loc polimerizarea interfacială, producând microcapsule având dimensiunea particulelor între 1 și 30 microni. Odată terminată reacția de polimerizare, compoziția rezultată a fost reticulată prin încălzire la 50°C timp de 2 ore. Produsul rezultat a fost răcit și filtrat, pentru a obține o formulare CS de clomazonă microîncapsulată adecvată pentru agricultură.

Produsul rezultat a fost testat pentru dispersabilitate și suspendabilitate a microcapsulelor, și pentru reziduul rezultat prin sitare umedă. S-a găsit că formularea a avut o suspendabilitate mai mare de 90%, o dispersabilitate mai mare de 90% și un reziduu la sitarea umedă mai mic de 0,1%. Rezultatele arată ca formulările prezentei invenții, utilizând ureea ca un stabilizator pentru ingredientul activ clomazonă din microcapsule, prezintă proprietăți semnificativ îmbunătățite comparativ cu formulările din stadiul tehnicii.

Revendicări

1. Compoziție ierbicidă conținând microcapsule având un înveliș de polimer și conținând în acesta clomazonă și un stabilizator, stabilizatorul conținând uree.
2. Compoziție conform revendicării 1, în care clomazona este prezentă în compoziție într-o cantitate de cel puțin 20% greutate.
3. Compoziția conform revendicării 2, în care clomazona este prezentă în compoziție într-o cantitate de cel puțin 50% greutate.
4. Compoziție conform oricăreia din revendicările precedente, în care ureea este prezentă în materialul încapsulat în microcapsule într-o cantitate între 1 și 30% greutate.
5. Compoziție conform revendicării 4, în care ureea este prezentă în materialul încapsulat în microcapsule într-o cantitate între 10% și 20% greutate.
6. Compoziție conform oricăreia din revendicările anterioare, în care microcapsulele mai conțin unul sau mai mulți surfactanți.
7. Compoziția conform oricăreia din revendicările anterioare, în care microcapsulele mai conțin un purtător lichid.
8. Compoziție conform revendicării 7, în care purtătorul lichid este un ulei vegetal.
9. Compoziție conform revendicării 8, în care uleiul vegetal este ulei de porumb.
10. Compoziție conform oricăreia din revendicările 7 până la 9, în care purtătorul lichid este prezent într-o cantitate între 5 și 50% greutate din materialul din microcapsule.
11. Compoziție conform oricăreia din revendicările 7 până la 10, în care raportul de greutate al purtătorului lichid la clomazonă este între 1 : 2 până la 1 : 99.
12. Compoziție conform revendicării 11, în care materialul din microcapsule conține între 1 și 20 părți greutate purtător lichid și între 40 și 99 părți greutate clomazonă.
13. Compoziție conform oricăreia din revendicările precedente, în care faza lichidă din microcapsule conține cel puțin 20% greutate clomazonă.



14. Compoziție conform revendicării 13, în care faza lichidă din microcapsule conține cel puțin 30% greutate clomazonă.
15. Compoziție conform revendicării 14, în care faza lichidă din microcapsule conține cel puțin 50% greutate clomazonă.
16. Compoziție conform oricăreia din revendicările anterioare, în care clomazona este prezentă în faza lichidă încapsulată într-o cantitate între 1% și 95% greutate.
17. Compoziție conform revendicării 14, în care clomazona este prezentă în lichidul încapsulat într-o cantitate între 5% și 90% greutate.
18. Compoziție conform oricăreia din revendicările anterioare, în care pereții microcapsulelor sunt formați dintr-un polimer condensat poros din unul sau mai mulți copolimeri poliuree, poliamida sau amida-uree.
19. Compoziție conform revendicării 18, în care pereții microcapsulelor sunt formați dintr-o poliuree formată prin polimerizarea interfacială a unui izocianat și a unui agent de reticulare ACD.
20. Compoziție conform revendicării 19, în care izocianatul este ales dintre alfa-, alfa-, alfa-, alfa-tetrametil xililen diizocianat (TMXDI), hexameten diizocianat (HDI), un derivat de HDI, izoforonă diizocianat (IPDI), polimetilen polifenil izocianat (PMPPI), metilen difenil izocianat (MDI), poliariol poliizocianat (PAPI), și toluen diizocianat (TDI).
21. Compoziție conform cu oricare din revendicările 19 sau 20, în care agentul de reticulare ACD este ales dintre tetrakis(metioximetil)glicoluril sau o rășină glicoluril alchilat.
22. Compoziție conform oricăreia din revendicările anterioare, în care microcapsulele au o dimensiune a particulelor în intervalul între 0,5 și 60 micrometri.
23. Compoziție conform revendicării 22, în care microcapsulele au o dimensiune a particulelor în intervalul între 1 și 50 micrometri.
24. Compoziție conform revendicării 23, în care microcapsulele au o dimensiune a particulelor în intervalul între 1 și 30 micrometri.

25. Compoziție conform oricăreia din revendicările anterioare, în care polimerul este prezent în microcapsule într-o cantitate între 2% și 25% din greutatea microcapsulelor.
26. Compoziție conform revendicării 25, în care polimerul este prezent în microcapsule într-o cantitate între 5 și 15% greutate.
27. Compoziție conform oricăreia din revendicările anterioare, în care microcapsulele sunt suspendate într-o fază apoasă.
28. Compoziție conform revendicării 27, în care faza apoasă conține unul sau mai mulți surfactanți, stabilizatori, modificatori de vâscozitate sau coloizi de protecție.
29. Compoziție conform revendicării 28, în care faza apoasă conține un lignosulfonat.
30. Compoziție conform oricăreia din revendicările 27 până la 29, în care faza apoasă conține între 15 și 50% greutate din formulare.
31. O metodă pentru prepararea unei compoziții ierbicide, metoda cuprinzând etapele de:
- furnizarea unei faze nemiscibile cu apa conținând clomazonă, uree, un izocianat și în mod opțional un agent de reticulare ACD;
- furnizarea unei faze apoase conținând unul sau mai mulți surfactanți;
- combinarea fazei nemiscibile cu apa și a fazei apoase pentru a forma o dispersie a fazei nemiscibile cu apa în faza apoasă:
- formarea astfel de microcapsule din poliuree conținând picături de fază nemiscibilă cu apa; și reticularea microcapsulelor.
32. Metodă conform revendicării 31, care mai cuprinde uscarea compoziției rezultate pentru a îndepărta faza apoasă.
33. O compoziție ierbicidă în esență ca cea descrisă mai sus.
34. Utilizare a unei compoziții conform oricăreia din revendicările 1 până la 30 sau revendicării 33 la controlul creșterii plantelor.

35. Metodă pentru controlul creșterii plantelor într-un anumit loc, metoda cuprinzând aplicarea în locul respectiv a unei compoziții conform oricăreia din revendicările 1 până la 30 sau revendicarea 33.

36. Metodă pentru controlul creșterii plantelor în esență așa cum a fost descrisă mai sus.