

Даний винахід відноситься до способу інкапсулювання пестициду, а, зокрема, до способу, який дозволяє уникати потреби у формуванні емульсії. Він також відноситься до інкапсульованого пестициду, отриманого відповідно до даного способу, і до способів використання пестициду із застосуванням або без застосування ад'юванта. Говорячи більш конкретно, він відноситься до пестициду, який є гербіцидом.

Гербіциди широко використовуються в сільському господарстві для поліпшення врожайності і якості вирощеного продукту. Світовий ринок гербіцидів, відповідно до оцінки, досягає 31,5 мільярд доларів США до 2020 року. Азіатсько-Тихоокеанський регіон є домінуючим ринком, відповідальний за дві п'ятих використання гербіциду, у той час як Північноамериканський регіон ототожнюється з однієї третьою світового доходу, створюваного ринком гербіцидів.

У цей час найбільш широко використовуваний у світі гербіцид є гліфосат, світові продажі якого становлять більше, ніж 10 мільярдів доларів США на рік внаслідок низьковитратного виробництва й незначного впливу на навколишнє середовище.

У результаті тривалого використання гербіцидів бур'яни стають резистентними, і дане явище зростає експоненціально за наявності по усьому світу більше, ніж 217 видів бур'янів, резистентних у цей час. У більшості випадків, відповідно до оцінки, резистентність бур'янів буде виникати в межах трьох років на ділянці землі, яку піддавали обробці заданим пестицидом.

Сучасні розв'язки спрямовані або на розробку нових гербіцидів, або на перемикання від сільськогосподарських культур, стійких до гліфосату, на сільськогосподарські культури, стійкі до глюфосинату. Обидві альтернативи є дорогими, і відсутні які-небудь гарантії того, що бур'ян не стане резистентним після закінчення 3–5 років. Для випадку гербіциду глюфосинату про резистентність бур'янів уже повідомлялося. Про перші випадки резистентності бур'янів повідомлялося в 2009 році, і використання гербіциду, що зростає, цілком ймовірно, у результаті приводить до одержання широко розповсюдженої резистентності.

Інші альтернативи полягають у використанні збільшених дозувань гліфосату, які могли б виявитися згубними для навколишнього середовища, або в надзвичайних обставинах у видаленні бур'янів вручну, яке є трудомістким. Обидві альтернативи приводять до збільшених витрат або небезпеки того, що родюча земля буде втрачена.

У публікації EP 1499183 B2 (Rothamsted Research Institute Limited et al.) розкривається спосіб запобігання або зменшення резистентності до пестициду для шкідника в субстраті, де даний спосіб включає введення в субстрат або шкідника метаболічного інгібітора ферментативної діяльності (такого як піперонілбутоксид – PBO) і (по суті одночасно) пестициду (такого як піретроїдний інсектицид), інкапсульованого в капсулу, що розкладається. Капсула запобігає поглинанню ефективної дози пестициду шкідником аж до надання інгібітору часу для початку його інгібуючого впливу на субстрат. Рецептура, використана в цьому випадку, є продукт Karate Zeon®, яким є інкапсульований у полімер PVA інсектицид (лямбда-цигалотрин), зроблений у компанії Syngenta.

У публікації EP 0427991 A1 (Sumitomo Chemical Co.) розкривається інсектицидна й/або акарицидна й/або нематодична композиція, яка є сумішшю із інкапсульованої частини, яка сформована з нерозчинних у воді мікрокапсул, і текучої частини, яку емульгують або суспендують у воді.

У публікації US 2015/320036 A1 розкривається технологічний процес одержання біополімерних наночастинок, що містять матеріал з *Azadirachta indica* A. Juss (маргози), який включає на фазі I приготування водної емульсії олії й екстрактів маргози, на фазі II приготування розчину біополімеру в органічному розчиннику з наступним змішуванням фази I і фази II і на фазі III приготування водної емульсії поверхнево-активної речовини й додавання її до суміші з фаз I і II, що приводить до одержання суспензії наночастинок, яка є стабілізованою. Також описуються й отримані біополімерні наночастинки й порошкоподібні мікрочастинки.

У публікації US 2016/0330952 A1 розкриваються способи інкапсулювання летких органічних сполук у результаті формування стабільних емульсій легкої органічної сполуки, які змішують із розчинами інкапсулюючого полімеру, а після цього формують у надтонкі волокна. Надтонкі волокна, які містять інкапсульовані леткі органічні сполуки, можуть бути сформовані в рамках широкого спектра форматів для використання з метою консервування швидкопсувних продуктів.

Заявник даної заявки подав міжнародну патентну заявку PCT/GB2018/051864 (неопубліковану на дату подачі даної заявки), яка прагне запропонувати поліпшений інкапсульований пестицид. Дана заявка прагне запропонувати ще одне додаткове вдосконалення, а, зокрема, поліпшений спосіб, який є придатним для використання на комерційних умовах для промислового виробництва інкапсульованого пестициду.

Інші документи з відомого рівня техніки:

GERSTIL Z ET AL, «Контрольоване вивільнення пестицидів у воду з глинисто-полімерних складів» («Controlled release of pesticides into water from clay-polymer formulations»), ЖУРНАЛ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОЇ ТА ХАРЧОВОЇ ХІМІЇ, АМЕРИКАНСЬКЕ ХІМІЧНЕ ТОВАРИСТВО, ВІДДІЛ КНИГ ТА ЖУРНАЛІВ, США, (19980901), том 46, видання 10.

LOCATELLI GABRIEL OLIVO ET AL, «Розробка композицій *Trichoderma* в інкапсульованих гранулах (CG) і оцінка терміну зберігання конідій» («Development of *Trichoderma* formulations in encapsulated granules (CG) and evaluation of conidia shelf-life»), БІОЛОГІЧНИЙ КОНТРОЛЬ, (20170901), том 117, видання 10.1016/J.BIOCONTROL.

GERMÄ N A ISLAN ET AL, «Дослідження інкапсуляції Ципрофлоксацину на Альгінатно-Пектинових Матрицях та Його Зв'язку з Біодоступністю» («Studies of Ciprofloxacin Encapsulation on Alginate/Pectin Matrixes and Its Relationship with Biodisponibility»), ПРИКЛАДНА БІОХІМІЯ ТА БІОТЕХНОЛОГІЯ; ЧАСТИНА AN; ФЕРМЕНТНА ІНЖЕНЕРІЯ ТА БІОТЕХНОЛОГІЯ, HUMANA PRESS INC, НЬЮ-ЙОРК, (20120228), том 167, № 5.

RAMIN KHAKSAR ET EL, «Приготування та фізико-хімічна характеристика мікрочастинок альгінату з високим вмістом метоксипектину, наповненого нізином» («Nisin-loaded alginate-high methoxy pectin microparticles preparation and physicochemical characterisation»), МІЖНАРОДНИЙ ЖУРНАЛ ХАРЧОВОЇ НАУКИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ, ВБ, (20140317), том 49, № 9.

MARIANNA DOS SANTOS SILVA ET EL, «Наночастинки альгінату/хітозану, наповнені паракватом: Приготування, характеристика та дослідження сорбції в ґрунті» («Paraquat-loaded alginate/chitosan nanoparticles: Preparation, characteristic and sorption study in soil»)

Preparation, characterization and soil sorption studies»), ЖУРНАЛ ОБЛІКУ ШКІДЛИВИХ РЕЧОВИН, АМСТЕРДАМ, НІДЕРЛАНДИ, (20110601), том 190, № 1-3.

CINTIA RODRIGUES MARUYAMA ET AL, «Наночастинки на Основі Хітозану Як Носії для Комбінованих Гербіцидів Імазапік та Імазапір» («Nanoparticles Based on Chitosan as Carriers for the Combined Herbicides Imazapic and Imazapyr»), НАУКОВІ ДОПОВІДІ, (20160127), том 6, № 1.

M.D. LOPEZ ET AL, «Розробка Рецептур для Покращення Контрольованого Вивільнення Ліналоолу для Застосування Як Інсектициду» («Development of Formulations to Improve the Controlled-Release of Linalool to Be Applied As an Insecticide»), ЖУРНАЛ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОЇ ТА ХАРЧОВОЇ ХІМІЇ, США, (20120127), том 60, №5.

Відповідно до першого аспекту даного винаходу пропонується спосіб інкапсулювання пестициду, що включає стадії

(а) змішування у водяному розчині першого біополімеру, який є альгінатом, який характеризується в'язкістю в діапазоні від 4 до 100 сантипуаз (1 %-ний водяний розчин при 20 градусах Цельсія), і другого біополімеру, яким є пектин

(б) додавання продукту зі стадії (а) до водяного розчину пестициду,

с) додавання водяного розчину кальцієвих іонів, магнієвих іонів чи їх комбінації для формування інкапсульованого пестициду і додавання поверхнево-активної речовини до продукту зі стадії (с)

Як це було встановлено, спосіб винаходу здатний робити інкапсульований пестицид при відсутності потреби у виробництві емульсії (або «олія у воді», або «вода в олії»). Цьому властиві істотні переваги як з екологічної (уникання потреби у використанні органічних розчинників), так і з комерційної (внаслідок відсутності потреби в дорогих стадіях промивання) точок зору. На додаток до цього, технологічний процес може бути здійснений в одній ємності при униканні потреби в стадіях центрифугування або фільтрування. Продукт також має придатні для використання властивості вивільнення пестициду.

Перший біополімер переважно є альгінат, що характеризується в'язкістю в діапазоні від 4 до 100 сантипуаз (наприклад, розчин при 1 мас./об. %). Використання низькогужлого альгінату забезпечує наявність у продукту, що виходить у результаті, реологічних властивостей, придатних для використання при нанесенні на рослини (наприклад).

В одному кращому варіанті здійснення можуть бути додані кальцієві іони, оскільки, як вважається (за відсутності бажання обмежувати себе теорією), вони можуть у результаті приводити до одержання більш стабільного інкапсульованого продукту. Використання жорсткої води, як це вважається, забезпечує наявність достатнього рівня вмісту кальцієвих іонів.

Тепер буде описано кілька кращих варіантів здійснення винаходу при звертанні до креслень, що додаються, і відповідно до ілюстрування ними, у числі яких:

Фігура 1 є схематична діаграма, яка ілюструє приготування мікрокапсул при використанні способу гелеутворення в емульсії; і

Фігура 2 є графік, що демонструє сукупне вивільнення гліфосату із часом з капсул, інкапсульованих відповідно до винаходу.

Експериментальний розділ

Матеріали

Усі хімічні реагенти здобували в компаніях або Aldrich, або Fisher Scientific, у той час як розчинники здобували в компанії Fisher Scientific.

Натрієва сіль альгінової кислоти з бурих водоростей (Aldrich; серійний номер продукту A0682).

Пектин зі шкірки плодів цитрусових при рівні вмісту галактуронової кислоти ≥ 74 % (Aldrich; серійний номер продукту P9135).

Хітозан з панцира краба при, щонайменше, 85 %-му деацильованні (Aldrich; серійний номер продукту 48165).

Желатин зі шкіри великої рогатої худоби при числі Блума, що становить приблизно 75, (Aldrich).

Порошкоподібний безводний хлорид кальцію (Fisher Scientific; серійний номер продукту 1.02378.2500).

Крижана оцтова кислота (Fisher Scientific; A/0360/PB17).

Фосфорна кислота (Aldrich; серійний номер продукту 79617).

Гліфосат (99 %, Aldrich; серійний номер продукту 455251).

67 %-ний розчин гліфосат-ізопропіламонію поставляли з компанії Pangea Chemicals.

Ізопропіламін (Aldrich; серійний номер продукту 471291).

Соняшникова олія (марка товару, продаваного в універсамі; ASDA).

ПОРІВНЯЛЬНИЙ ПРИКЛАД А

Спосіб гелеутворення в емульсії

Водяні розчини при 4% (мас./мас.) матеріалів для нанесення покриття готували в дистильованій воді. При цьому єдине виключення є хітозан, де готували 1 %-ний розчин у розчині оцтової кислоти при 1% (об./об.), що також готували в дистильованій воді.

Для рецептур, що містять змішані покриття, розчини для нанесення змішаних покриттів готували в результаті перемішування необхідних масових співвідношень (мас./мас.) окремих розчинів для нанесення покриттів протягом 5 хвилин до додавання солі гліфосату для забезпечення одержання гомогенної суміші.

Водяний розчин матеріалу для нанесення покриття (25 г) змішували з водяним розчином 67%-ного (мас./мас.) розчину гліфосат-ізопропіламонію (5 г) при використанні магнітного обладнання, що перемішує, при 200 об./хв. протягом 2 хвилин.

розчин, який отримали у результаті, краплями додавали в хімічну склянку, що перемішується, на 250 мл, що містить соняшкову олію (100 мл), для формування емульсії при використанні гомогенізатора (IKA) з діаметром лопати 27 мм при 1000 об./хв.

Після закінчення 30 хвилин протягом 10 хвилин повільно додавали порошкоподібний хлорид кальцію (1 г). Маленькі порції порошку (0,1 г) розсипали при використанні шпателя з нержавіючої сталі для забезпечення рівномірного розподілу порошку по реакційній ємності. Хлорид кальцію моментально вступає в реакцію при його входженні в контакт із матеріалом для нанесення покриття.

реакційну суміш, яку отримали у результаті, додатково перемішували протягом 30 хвилин при 1000 об./хв. при використанні гомогенізатора. Спостерігається формування білих капсул, які відстоюються на дні хімічної склянки.

реакційну суміш, отриману у результаті, розділяли по двом центрифужним пробіркам (50 мл) і центрифугували протягом 10 хвилин при 3300 об./хв.

Супернатант відкидали.

У кожную центрифужну пробірку (об'ємом в 50 мл) додавали гексан (50 мл) і суспензію центрифугували протягом 10 хвилин при 3300 об./хв.

Супернатант декантували й технологічний процес повторювали ще раз.

Мікрокапсули поміщали у високий вакуум протягом ночі для видалення залишкового розчинника, що зберігається.

ПРИКЛАД В

Експериментальний препарат гліфосату 120 г/л КС – 1000 літрів.

Стадія один: Премікс А

У стрічковому змішувачі з нержавіючої сталі змішують наступні компоненти:

30 кілограмів низькогузлого альгінату натрію (1%-ний розчин, що характеризується в'язкістю, що становить менше, ніж 20 сПз),

10 кілограмів пектину, згідно з технічними характеристиками при більш, ніж 74% галактуронової кислоти, що припускає ступінь етерифікування, яка складає менше, ніж 26%.

Вищезгадане змішують протягом 30 хвилин при швидкості в діапазоні між 5 і 10 об./хв.

Стадія два: Премікс В

У чисту змішувальну ємність із нержавіючої сталі при придатних для використання екстрагуванні, змішуванні й температурі додають 267 кілограмів солі гліфосат-ізопропіламоній при 620 г/кг (для одержання приблизно 122 г/л).

Нагрівають і витримують вище температури в діапазоні від 45 до 55 °С.

Запускають пропелерну мішалку при швидкості, що забезпечує утворення завихрення в рідині.

У завихрення повільно додають премікс А (40 кілограмів) при такій швидкості, щоб не формувалися б очевидні грудки.

Відразу після додавання мішалку сповільнюють до такої швидкості, щоб у розчин не додавалося б якого-небудь додаткового повітря, забирають джерело тепла й дають продукту можливість перемішуватися при одночасному поверненні до температури навколишнього середовища.

**** Зразок рідкий, увесь премікс А повинен розчинитися в солі гліфосат-ІРА, це може зайняти від 2 до 24 годин за умови наявності джерела альгінату/пектину.

Стадія три: Кінцевий продукт

Відбирають 307 кілограмів продукту зі стадії 2.

Витримують повільне збовтування, не включаючи яких-небудь повітряних пухирців.

При швидкості 100 кілограм/годину повільно додають 622,5 кілограма жорсткої води, яка відповідає стандарту ВОЗ, (необхідний кальцій надходить від твердості води).

Після цього додають

160,0 кілограмів поверхнево-активної речовини LKD 1559,

2,5 кілограми концентрату Acid Blue 9,

0,1 кілограма продукту Citrus Burst WS,

Разом = 1092,1 кілограм/1000 літрів. РЕЗУЛЬТАТИ

Визначення характеристик капсул

Ефективність інкапсулювання (ei)

Значення ei для капсул визначали в результаті ретельного розмелювання капсул (100 мг) періодично протягом 1 хвилини після закінчення інтервалів в 15 хвилин протягом 1 години при використанні ступки й маточки у водяному розчині буфера первинного кислого фосфіту калію (5 мл).

Після закінчення 1 години розмелені суміші відфільтровували (0,45 мкм) і зразки проганяли через метод ВЕРХ для визначення концентрації гліфосату. Кожний експеримент повторювали три рази для кожної капсули.

Результати для капсул з порівняльного прикладу А і прикладу В продемонстровано в представленій нижче таблиці 1:

Капсули, зроблені при використанні:	EI (%)	Активне завантаження (%)
Прикладу А	83 ± 6	13±1
Прикладу В	74±4	10±1

Дослідження вивільнення гліфосату.

Дослідження проводили при використанні методу ВЕРХ. Капсули, які піддають тестуванню розташовували в діалізній пробірці (1 г в 50 мл води) і змішували при 150 об./хв. при 25 °С і 35 %-ний вологості.

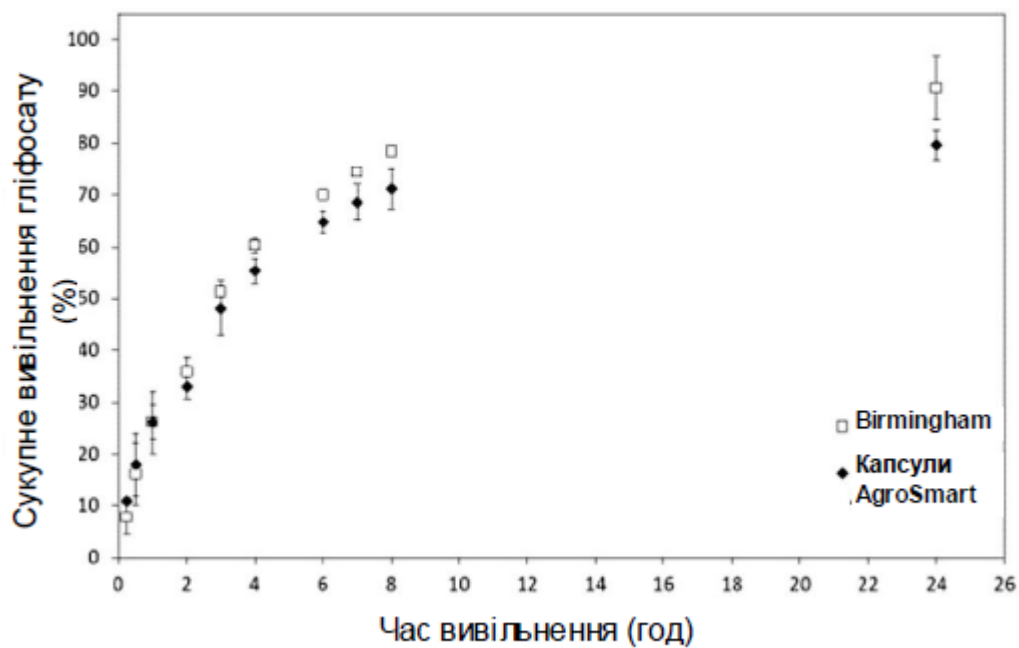
Після цього в різні моменти часу відбирали зразки капсул для аналізу вивільнення гліфосату при використанні методу ВЕРХ.

Профіль вивільнення для капсул з порівняльного прикладу А (з маркуванням «Birmingham») і прикладу В (з маркуванням «Капсули Agrosmart») продемонстровано на представленій нижче Фігурі 1. Як це можна бачити, виходять порівнянні профілі вивільнення незважаючи на відмінність у способах інкапсулювання.



Фіг. 1

Профіль вивільнення гліфосату з капсул AgroSmart



Фіг. 2