



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37216 (13) C2

(51) 7 A01N25/04, 25/30, 25/22,
29/00, 33/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ПЕСТИЦИДНА ВОДЯНА ЕМУЛЬСІЯ

(21) 93002274

(22) 16.09.1993

(24) 15.05.2001

(31) 948.523

(32) 21.09.1992

(33) US

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Хесслін Ханс Валтер (DE)

(73) НОВАРТИС АГ (CH)

(56) WO 89/03175, 20.04.89.

(57) 1. Пестицидная водная эмульсия, которая находится в форме водного концентрата, содержащая органическую фазу гидрофобного пестицида или смеси пестицидов, которые являются жидкими или растворимыми в гидрофобном растворителе, и водную фазу, содержащую поверхностно-активные агенты и/или диспергирующие агенты, **отличающаяся** тем, что она содержит стабилизирующее эмульсию количество полимера или смеси полимеров, имеющих лучшую растворимость в органической фазе, чем в водной фазе, причем концентрация полимера или смеси полимеров составляет от 1 до 30 массовых % в пересчете на пестицид, а концентрация диспергирующего агента и/или поверхностно-активного агента составляет от 0,1 до 5 массовых % в пересчете на компоненты эмульсии, при этом концентрация пестицида или смеси пестицидов составляет от 1 до 70 массовых %, а концентрация растворителя выбрана от 1 до 30 массовых %.

2. Пестицидная водная эмульсия по пункту 1, **отличающаяся** тем, что пестицид является жидким при окружающей температуре или оживленным при нагревании и существенно нерастворимым в воде.

3. Пестицидная водная эмульсия по пункту 1, **отличающаяся** тем, что она содержит пестицид, выбранный из класса соединений мочевины, триазинов, триазолов, карбаматов, сложных эфиров фосфорной кислоты, динитроанилинов, морфолинов, ацилаланинов, пиретроидов, сложных эфиров бензиловой кислоты, простых дифениловых эфиров и полициклических галогенизированных углеводов.

4. Пестицидная водная эмульсия по пункту 3, **отличающаяся** тем, что в качестве пестицида она содержит О,О-диэтил О-2-изопропил-6-метилпиримидин-4-ил фосфортиоат, 2-хлор-6'-этил-N-(2-метокси-1-метилэтил)ацетат-о-толуидид, О-5-хлор-1-изопропил-1 Н-1,2,4-триазол-3-ил О,О-диэтил фосфортиоат, 2',4'-дихлор-2-(3-пиридил)

ацетофенон О-метилоксим или цис-, транс- (±)-2-этил-5-(4-фенокси-феноксиметил)-1,3-диоксолан.

5. Пестицидная водная эмульсия по пункту 4, **отличающаяся** тем, что в качестве пестицида она содержит цис-, транс- (±)-2-этил-5-(4-фенокси-феноксиметил)-1,3-диоксолан.

6. Пестицидная водная эмульсия по пункту 1, **отличающаяся** тем, что полимер или смесь полимеров существенно нерастворимы в воде, стабильны к гидролизу и растворимы в пестициде или смеси пестицидов.

7. Пестицидная водная эмульсия по пункту 6, **отличающаяся** тем, что молекулярная масса полимера, измеренная по вязкости или отражению света, изменяется в области от 10000 до 1000000 дальтон.

8. Пестицидная водная эмульсия по пункту 7, **отличающаяся** тем, что молекулярная масса полимера изменяется в области от 30000 до 300000 дальтон.

9. Пестицидная водная эмульсия по пункту 1, **отличающаяся** тем, что она содержит полимер, выбранный из класса полимеров, содержащих полиолефины, углеводородные смолы, полистиролы, полиакрилаты, полиметакрилаты, полиакриламиды, полиакрилонитрилы, полимеры циклических простых эфиров, полиацетаты, полифенилены, полиуретаны, полиамиды, полимочевины, полиимиды, сложные полиэфиры, поликарбонаты, полисульфоны, каучук или их сополимеры.

10. Пестицидная водная эмульсия по пункту 1, **отличающаяся** тем, что в качестве диспергирующего агента она содержит анионный диспергирующий агент, содержащий соль щелочного металла, щелочно-земельного металла или аммония сульфированного конденсата нафталина/формальдегида или соль сульфированного полистирола.

11. Пестицидная водная эмульсия по пункту 10, **отличающаяся** тем, что она содержит в качестве анионного диспергирующего агента соль натрия, калия, магния, кальция или аммония линин (моно)сульфокислоты.

12. Пестицидная водная эмульсия по пункту 1, **отличающаяся** тем, что в качестве диспергирующего агента она содержит неионный диспергирующий агент на основе растворимого в воде полимера, молекулярная масса которого изменяется в области от 10000 до 2000000 дальтон.

13. Пестицидная водная эмульсия по пункту 12, **отличающаяся** тем, что в качестве неионного диспергирующего агента содержит поливинило-

вый спирт, поливинил метиловый простой эфир, поливинилпирролидон, алкилированный поливинилпирролидон, оксиэтил целлюлозу, оксипропил целлюлозу, метил целлюлозу (степень замещения: 1,5-2), оксиэтилметил целлюлозу, оксипропилметил целлюлозу, поли(2-оксиэтил)метакрилат, поли [2-(2-оксиэтокси)этил]метакрилат, окись полиэтилена (полиоксизтилен) или полиаллиловый спирт (полигидрид).

14. Пестицидная водная эмульсия по пункту 13, **отличающаяся** тем, что в качестве неионного диспергирующего агента она содержит поливиниловый спирт с вязкостью 4-60 мПа.с., получаемый омылением поливинил ацетата, со степенью омыления не менее 60%.

15. Пестицидная водная эмульсия по пункту 14, **отличающаяся** тем, что степень омыления составляет 80-95%.

16. Пестицидная водная эмульсия по пункту 1, **отличающаяся** тем, что диспергирующая система содержит неионный поверхностно-активный агент, который является неионным, растворимым в воде полимером, имеющим среднюю молекулярную массу ниже 20000.

17. Пестицидная водная эмульсия по пункту 16, **отличающаяся** тем, что неионным поверхностно-активным агентом является продукт, полученный в результате реакции окиси этилена или в результате комбинированной реакции окиси этилена и окиси пропилена с жирными спиртами, алкилфенолами, жирными кислотами, сложными эфирами жирных кислот полиоксисоединений, амидами жирных кислот и жирными аминами, причем число блоков окиси этилена или блоков окиси этилена и окиси пропилена может изменяться в области 1-200.

18. Пестицидная водная эмульсия по пункту 17, **отличающаяся** тем, что число блоков окиси этилена или блоков окиси этилена и окиси пропилена составляет 5-100.

19. Водная эмульсия по пункту 18, **отличающаяся** тем, что число блоков окиси этилена или блоков окиси этилена и окиси пропилена составляет 8-40.

20. Пестицидная водная эмульсия по пункту 1, **отличающаяся** тем, что дополнительно содержит буфер в количестве от 0,1 до 6 массовых % в пересчете на компоненты эмульсии.

21. Пестицидная водная эмульсия по пункту 20, **отличающаяся** тем, что содержит буфер от 0,1 до 3 массовых % в пересчете на компоненты эмульсии.

22. Пестицидная водная эмульсия по пункту 20, **отличающаяся** тем, что в качестве буфера она содержит уксусную кислоту (AcOH)/NaOH или AcOH/KOH в отношении (по массе) от 8:2 до 2:8 при pH 4-5, H₃PO₄/NaOH или H₃PO₄/KOH в отношении от 8:2 до 2:8 при pH 4-8, или лимонную кислоту /NaOH или лимонную кислоту/ KOH в том же отношении при pH 4-6, или KН₂PO₄ /боракс в отношении от 8:2 до 2:8 при pH от 5,8 до 9,2, или NH₃/NH₄Cl в отношении от 2:8 до 8:2 при pH от 8 до 11, или смеси этих буферов.

23. Пестицидная водная эмульсия по пункту 1, **отличающаяся** тем, что она дополнительно содержит загущающий агент в количестве от 0,1 до 1 массового % в пересчете на компоненты эмульсии.

24. Пестицидная водная эмульсия по пункту 1, **отличающаяся** тем, что она дополнительно содержит антифриз в количестве от 1 до 10 массовых % в пересчете на компоненты эмульсии.

Настоящее изобретение относится к пестицидным водным эмульсиям, получению вышеупомянутых эмульсий и способу применения вышеупомянутых эмульсий с целью борьбы с насекомыми или в качестве регуляторов роста растений.

Неводные, но эмульгированные в воде сельскохозяйственные концентраты, которые могут быть жидкими или твердыми, предложены, например, в патентах США №№ 4818536 и 4828835 с и без смешивающегося с водой органического растворителя, соответственно, и включающие полимер. Полимер выполняет роль резервуара для регулируемого высвобождения сельскохозяйственного химического препарата после рассеивания распылением. Эмульсионные концентраты можно разбавлять, чтобы образовать водные эмульсии, но стабильность при хранении полученных в результате водных эмульсий составляет только несколько часов.

Инсектицидные композиции, пригодные для использования в качестве концентратов при получении форм для распыления, предложены, например, в EP 369613. Вышеупомянутые композиции являются неводными и содержат активный материал, полимерный материал и растворитель-но-

ситель, последний содержится в значительном количестве.

Водные пестицидные концентраты обладают лишь ограниченной стабильностью при хранении. Поэтому весьма желательно для практических целей предложить высокостабильные при хранении водные пестицидные концентраты, не содержащие органических растворителей или лишь такие количества растворителя, которые необходимы для растворения кристаллического пестицида и которые могут быть легко разбавлены чистой водой, образуя при этом стабильные разбавленные эмульсии с целью применения. Необходимы водные эмульсионные концентраты, которые стабильны при хранении в течение, по крайней мере, двух лет.

Следовательно, цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить высокостабильные при хранении водные эмульсионные концентраты, которые более приемлемы с точки зрения охраны окружающей среды, и снижают риск заболеваний или токсичного воздействия у млекопитающих.

В настоящее время установлено, что водные эмульсии, содержащие с высокой концентрацией пестицид, могут быть получены с гораздо более высокой стабильностью при хранении. Ста-

бильность эмульсии достигается при помощи растворения полимерного материала в пестициде и превращения смеси в эмульсию с мельчайшими частицами, используя миксер с высоким сдвигом. Неожиданным образом не было отмечено ни роста размера частиц со временем, ни разделения фаз компонент эмульсии. Кроме того, становится значительно проще использовать такие эмульсии, так как саму эмульсию разбавляют, после чего размер частиц становится по существу неизменным.

Задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить водную эмульсию, содержащую органическую фазу существенно гидрофобного пестицида или смеси пестицидов, которые являются жидкими или растворяются в гидрофобном растворителе, и водную фазу, содержащую поверхностно-активные агенты и/или диспергенты, отличающуюся тем, что

а) эмульсия находится в виде водного концентрата, и

б) стабилизирующее эмульсию количество полимера или полимерной смеси лучше растворяется в органической фазе, чем в водной фазе.

Пестицид или смесь пестицидов является жидкостью при окружающей температуре или может быть сжижен нагреванием, и существенно нерастворим в воде. Если полимер не растворим в пестициде, то можно дополнительно использовать гидрофобный растворитель, например, алифатический или ароматический углеводород, или галогенизированный углерод; некоторыми примерами являются ксилол, циклогексан, циклогексанон или глицеринтриацетат.

Термин "пестицид" следует понимать, как включающий гербицид, инсектицид, акарицид, нематодцид, эктопаразитицид и фунгицид. Примеры классов соединений, к которым пестицид в эмульсии может принадлежать, включают мочевины, триазины, триазолы, карбаматы, сложные эфиры фосфорной кислоты, динитроанилины, морфолины, ацилаланины, пиретроиды, сложные эфиры бензойной кислоты, простые дифениловые эфиры и полициклические галогенизированные углеводороды.

Конкретные примеры пестицидов (используя стандартные наименования), пригодные для использования в эмульсиях в соответствии с настоящим изобретением, перечислены ниже (Pesticide Manual, 9-е издание, изд. British Crop Protection Council):

Мочевины

Триасульфурон, Хлорбромурон, Хлороксурон, Хлоротолурон, Флуометурон, Тиасафлурон.

Галоацетанилиды

Металахлор (2-хлор-6'-этил-N-(2-метокси-1-метилэтил)ацет-о-толуидид), Претилахлор, Диметалахлор, Алахлор, Пропахлор, Тримексахлор.

s-Трифзины

Атразин, Пропазин, Тербутилазин, Аметрин, Азипротрин, Циромазин.

Производные триазола

Пропиконазол ((±)-1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-илметил]-1Н-1,2,4-триазол), Этаконазол, 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-пент-1-ил]-1Н-1,2,4-триазол, Триадиимефон, Дифенокконазол, Пенконазол (1-(2,4-дихлор-β-пропилфенэтил)-1Н-1,2,4-триазол)

Карбаматы

Диоксакарб, Этиофенкарб, Фуратиокарб, Элдикарб, Беномил, 2-вторичн.-бутилфенилметил-карбамат.

Сложный эфир фосфорной кислоты

Диазинон (О,О-диэтил О-2-изопропил-6-метилпиримидин-4-ил фосфортиоат), Метидатион, Исазофос (О-5-хлор-1-изопропил-1Н-1,2,4-триазол-3-ил О,О-диэтил фосфортиоат), Пиперофос, Анилофос, Азинфос метил, Изофенофос, Паратион, Малатион, Деметон, Фенамифос, Фентион, Фенитротрион, Фенхлорфос, Хлорфенвинфос (2-хлор-1-(2,4-дихлор-фенил)винил диэтил фосфат), Профенофос (О-4-бром-2-хлорфенил О-этил S-пропил фосфортиоат), Азаметифос, Метакрифос.

Динитроанилины

Пендиметалин, Изопропалин, Бутралин, Флухлоралин, Профлуралин.

Ацилаланины

Металаксил, Флуралаксил, Бензоилпропэтил, Флампроп метил.

Пиретроиды

Перметрин, Циперметрин (RS)-α-пиано-3-феноксibenзил(1RS)-цис-транс-3-(2,2-дихлорвинил)-1,1-диметил-циклопропанкарбоксилат), Флувалинат, Ресметрин, Фенвалерат, Флувалинат, Тетраметрин, Цигалотрин.

Сложные эфиры бензойной кислоты

Бромпропилат, Хлорбензилат, Хлорпропилат.

Простой дифениловый эфир

Цис,транс-(±)-2-этил-5-(4-фенокси-феноксиметил)-1,3-диоксолан.

Оксим

Пирифенокс (2',4'-дихлор-2-(3-пиридил)ацетофенон О-метилоксим)

Другие

Метопрен, Флупропиморф, Тридеморф, Бромксинил, Оксадиазон, Бупиримат, Дикофол, Фенпропидин ((RS)-1-[3-(4-третичн.-бутилфенил)-2-метилпропил] пиперидин), Фенпропиморф, Феноксикарб.

Предпочтительными пестицидами являются О,О-диэтил О-2-изопропил-6-метилпиримидин-4-ил фосфортиоат, 2-хлор-6'-этил-N-(2-метокси-1-метилэтил)ацет-о-толуидин, О-5-хлор-1-изопропил-1Н-1,2,4-триазол-3-ил О,О-диэтил фосфортиоат, 2',4'-дихлор-2-(3-пиридил)ацетофенон О-метилоксим и цис, транс-(±)-2-этил-5-(4-феноксифеноксиметил)-1,3-диоксолан.

Соответствующими полимерами при осуществлении настоящего изобретения являются те, которые являются по существу нерастворимыми в воде, в частности, стабильны относительно гидролиза, и растворимы в пестициде или смеси пестицидов, или в растворе по крайней мере одного пестицида в гидрофобном растворителе, увеличивая при этом его вязкость. Молекулярная масса полимеров, измеряемая по вязкости или по отражению света, лежит в области от 10000 до 1000000 дальтон, в предпочтительном варианте от 30000 до 300000 дальтон.

Соответствующие полимеры могут быть выбраны из следующих полдимеров, сополимеров или их смесей:

1. Полимеры моноолефинов и диолефинов, например, полипропилен, полиизобутилен, по-

либут-1-ен, полиметилпент-1-ен, полиизопрен или полибутадиен, а также полимеры циклоолефинов, например, циклопентена или норбернена, полиэтилен (который может быть либо несшитым либо сшитым), например, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП).

2. Смеси полимеров, упомянутых в пункте 1), например, смеси полипропилена с полиизобутиленом, полипропилена с полиэтиленом (например, ПП/ПЭВП, ПП/ПЭНП) и смеси различных типов полиэтилена (например, ПЭНП/ПЭВП).

3. Сополимеры моноолефинов и диолефинов друг с другом или другими виниловыми мономерами, например, сополимеры этилена/пропилена, линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) и его смеси с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП), сополимеры пропилена/бут-1-ена, сополимеры этилена/гексена, сополимеры этилена/метилпентена, сополимеры этилена/гептена, сополимеры этилена/октена, сополимеры пропилена/бутадиена, сополимеры изобутилена/изопрена, сополимеры этилена/алкил акрилата, сополимеры этилена/алкил метакрилата, сополимеры этилена/винил ацетата или этилена/акриловой кислоты и их соли (иономеры), а также тримеры этилена с пропиленом и диеном таким, как гексадиен, дициклопентадиен или этилиденнорборнен; а также смеси таких сополимеров друг с другом и с полимерами, упомянутыми в 1) выше, например, сополимеры полипропилена/этилена пропилена, ПЭНП/ЭВА (этилен-винил ацетат), ПЭНП/ЭАК (этилен-акриловая кислота), ЛПЭНП/ЭВА и ЛПЭНП/ЭАК.

3а. Углеводородные смолы (например, C₅-C₉), включающие их гидрированные модификации.

4. Полистирол, поли-(пара-метилстирол), поли-(α -метилстирол).

5. Сополимеры стирола или α -метилстирола с диенами или акриловыми производными, например, стирол/бутадиен, стирол/акрилонитрил, стирол/алкилметакрилат, стирол/бутадиен/алкилакрилат, стирол/малеиновый ангидрид, стирол/акрилонитрил/метил акрилат; смеси с высокой ударной вязкостью из сополимеров стирола и другого полимера, например, из полиакрилата, диенового полимера или этилен/пропилен/диенового тримера; и блок-сополимеры стирола, например, стирол/бутадиен/стирол, стирол/изопрен/стирол, стирол/этилен/бутилен/стирол или стирол/этилен/пропилен/стирол.

6. Графт-сополимеры стирола или α -метилстирола, например, стирол на полибутадиене, стирол на полибутадиен/стироле или полибутадиен/акрилонитриле; стирол и акрилонитрил (или метакрилонитрил) на полибутадиене; стирол и малеиновый ангидрид или малеимид на полибутадиене; стирол, акрилонитрил и малеиновый ангидрид или малеимид на полибутадиене; стирол, акрилонитрил и метил метакрилат на полибутадиене, стирол и алкил акрилаты на полибутадиене, стирол и акрилонитрил на тримере этилена/ пропилена/диена, стирол и акрилонитрил на полиалкилакрилатах или полиалкилметакрилатах, стирол и акрилонитрил на сополимерах акрилата/бутадиена, а также их смеси с полимерами, перечисленными в пункте 5), например, смеси со-

полимеров, известные как ABS, MBS, ASA или AES-полимеры.

7. Галогенизированные полимеры такие, как полихлорпрен, хлорированные каучуки, хлорированные или сульфохлорированные полиэтилены, сополимеры этилена и хлорированного этилена, эпихлоргидриновые гомо- и сополимеры, в предпочтительном варианте полимеры галогенизированных виниловых соединений, например, поли-винилхлорид, поливинилиден хлорид, поливинил фторид, поливинилиден фторид, а также их сополимеры, например, винил хлорид/винилиден хлорид, винил хлорид/винил ацетат или винилиден хлорид/винил ацетатные сополимеры.

8. Полимеры, полученные из α,β -ненасыщенных кислот и их производных, такие, как полиакрилаты и полиметакрилаты, полиакриламиды и полиакрилонитрилы.

9. Соплимеры мономеров, упомянутых в пункте 8), друг с другом или с другими ненасыщенными мономерами, например, сополимеры акрилонитрил/бутадиен, сополимеры акрилонитрил/алкилакрилат, сополимеры акрилонитрил/алкоксиалкилакрилат или акрилонитрил/винил галид или тримеры акрилонитрил/алкилметакрилат/бутадиен.

10. Полимеры, полученные из ненасыщенных спиртов и аминов или их ациловых производных или ацеталей, такие, как поливинил ацетат, поливинил стеарат, поливинил бензоат, поливинил малеат, поливинилбутират, полиаллил фталат или полиаллилмеламин; а также их сополимеры с олефинами, упомянутыми в пункте 1) выше.

11. Гомополимеры и сополимеры циклических простых эфиров такие, как полиалкилен гликоли, полиэтилен оксид, полипропилен оксид или их сополимеры с бисплицидиловыми простыми эфирами.

12. Полиацетали такие, как полиоксиметилен и те полиоксиметилены, которые содержат окиси этилена в качестве сомономера; полиацетали, модифицированные термопластическими полиуретанами, акрилатами или MBS.

13. Окиси и сульфиды полифенилена.

14. Полиуретаны, которые получены из простых полиэфиров, сложных полиэфиров или полибутадиенов, несущих концевые гидроксильные группы с одной стороны, и алифатические или ароматические полиизоцианаты, с другой.

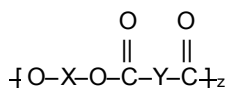
15. Полиамиды и сополиамиды, которые получают из диаминов и дикарбоновых кислот, и/или из аминокрбоновых кислот, или соответствующих лактамов такие, как полиамид 4, полиамид 6, полиамид 6/6, 6/10, 6/9, 6/12 и 4/6, полиамид 11, полиамид 12, ароматические полиамиды, полученные в результате конденсации *m*-ксилола, диамида и адипиновой кислоты; полиамиды, полученные из гексаметилендиамина и изофталевой и/или терефталевой кислоты с эластомером в качестве модификатора или без него, например, поли-2,4,4-триметилгексаметилен терефталамид или поли-*m*-фенилен изофталамид; блок сополимеры вышеупомянутых полиамидов с полиолефинами, олефиновыми сополимерами, иономерами или химически связанными, или привитыми эластомерами; или с простыми полиэфирами, напри-

мер, полиэтилен гликолем, полипропилен гликолем или политетраметиле гликолем; а также полиамиды или сополиамиды, модифицированные при помощи EPDM или ABS, и полиамиды, конденсированные во время обработки (RIM-полиамидные системы).

16. Полиуретаны, полиимиды и полиамидимиды, и полибензимидазолы.

17. Сложные полиэфиры, полученные из дикарбоновых кислот и диолов, и/или из оксикарбоновых кислот или соответствующих лактонов, такие как полиэтилен терефталат, полибутиен терефталат, полиоксисбензоаты, а также сложные эфиры простых блок-сополиэфиров, полученные из простых полиэфиров с концевым гидроксилом; а также сложные полиэфиры, модифицированные при помощи поликарбонатов или MBS.

17а. Сложные полиэфиры, полученные из алифатических дикарбоновых кислот и диолов, и/или простых олигоэфиров, имеющих общую формулу:



где X = $-(\text{CH}_2)_n-$, где n = 2-12, или

X = $[-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m-]_r$, где n = 2-4, а r = 2-10,

Y = $-(\text{CH}_2)_m-$, где m = 0-12,

а

z = 5-100

и их сополимеры.

18. Поликарбонаты и карбонаты сложного эфира.

19. Полисульфоны, сульфоны простого полиэфира и кетоны простого эфира.

20. Простые полиэфиры диглицидилового соединения, включая диглицидиловые простые эфиры и диолы, например, бисфенол А.

21. Натуральные полимеры такие, как каучук и химически модифицированные гомологические производные натуральных полимеров, например, ацетаты целлюлозы, пропионаты целлюлозы и бутираты целлюлозы, или целлюлозные простые эфиры такие, как метилцеллюлоза (степень замещения >2,5); а также смолы и их производные.

22. Смеси вышеупомянутых полимеров, например, ПП/ЭПДМ, Полиамид 6/ЭПДМ или ABS, ПВХ/ЭВА, ПВХ/ABS, ПВХ/MBS, ПК/ABS, ПБТФ/ABS, ПК/ASA, ПК/ПБТ, ПВХ/СРЕ, ПВХ/акрилаты, POM/термопластический ПУР, ПК/термопластический ПУР, POM/акрилат, POM/MBS, ППЭ/ГИПС, ППЭ/ПА6.6 и сополимеры, ПА/ПЭВД, ПА/ПП, ПА/ППО.

Специальные примеры полимеров, производимых промышленностью и предпочтительных в соответствии с настоящим изобретением, включают COETHELENE® SB 0425 и COETHYLENE® SL (полистиролы); HOSTAFLEX® CM 13 (сополимер поливинил хлорида/винил ацетата); ESTERGRUM® 8 D и 10 D (глицериновые сложные эфиры колофония); HOSTALITH® 3067 (поливинил хлорид); HOSTYREN® 2000, 5000 и 7000 (полистиролы); твердые акриловые смолы PLEXIGUM® N 80 (полиэтилакрилат) и M 825 (полиметил метакрилат); сополимеры поливинилацетата

MOWILITH® 20 и 50 с молекулярными массами 35000 и 260000 соответственно; производные колофония NEOLYN® 20 и 35 D; политетрагидрофураны; поливинилпирролидон-винилацетатсополимеры, например, LUVISKOL® 28E, 37E и 55E.

Полимер содержится в концентрации в предпочтительном варианте 1 - 30%, а в более предпочтительном варианте 1-10 массовых % в пересчете на пестицид.

Другие компоненты эмульсий, являющихся предметом настоящего изобретения, могут включать эмульгирующие агенты типа анионных и/или неионных диспергируемых и поверхностно-активных агентов, а также буферы, как это описано, например, в патенте США № 4938797.

Соответствующие анионные диспергируемые агенты являются в общем случае олигомерами и полимерами, а также поликонденсатами, которые содержат достаточное число анионных групп, чтобы гарантировать растворимость в воде. Примерами соответствующих анионных групп являются сульфо-группы или карбоксильные группы; но полимеры, содержащие карбоксильные группы, можно использовать только в более высоких областях pH, в предпочтительном варианте при pH выше 5. Количество анионных групп на молекулу полимера в общем случае по крайней мере составляет 60% от количества мономерных блоков, включенных в структуру молекулы. Олигомеры и полимеры, которые содержат сульфогруппы, могут быть получены либо в результате полимеризации мономеров, которые содержат сульфо-группы, либо при помощи сульфирования соответствующих олигомеров или полимеров. Полимеры, которые содержат карбоксильные группы, могут быть получены при помощи омыления полиакрилатов или полиметакрилатов, при этом степень омыления должна составлять не менее 60%. Особенно предпочтительными анионными диспергирующими агентами являются сульфированные полимеры и конденсаты ароматических (моно)сульфокислот с формальдегидом. Общими примерами таких анионных диспергирующих агентов являются:

А. Соли полистирол (моно)сульфокислота, в частности, соли щелочных металлов, щелочно-земельных металлов и аммония, и соли органических аминов, которые могут быть получены при помощи полимеризации стирол(моно)сульфокислоты или ее солей или при помощи сульфирования полистирола и последующей нейтрализации подходящим основанием, причем в последнем случае степень сульфирования должна составлять не менее 60%.

Б. Соли поливинил(моно)сульфокислота, в частности, соли щелочного металла, щелочно-земельного металла и аммония, и соли с органическими аминами, которые могут быть получены в результате полимеризации винил (моно)сульфокислоты или ее солей.

В. Соли конденсатов нафталин(моно)сульфокислот, в предпочтительном варианте нафталин-2-(моно)сульфокислоты, с формальдегидом, в частности, соли щелочных металлов, щелочно-земельных металлов и аммония, и их соли с органическими аминами, которые могут быть получены при помощи сульфирования нафталина, кон-

денсации полученных в результате нафталин (моно)сульфокислот с формальдегидом, и нейтрализации с соответствующим основанием. Молекулярная масса этих соединений изменяется в пределах примерно от 500 до 6000.

Г. Соли конденсатов нафталин (моно)сульфокислоты с фенол (моно)кислотой и формальдегидом, в частности, соли щелочных металлов, щелочно-земельных металлов и аммония, и соли с органическими аминами. Эти продукты являются содержащими сульфогруппу полимерами со средней молекулярной массой от 6000 до 8000, в которых мономерные блоки нафталина и фенола связаны друг с другом частично через метиленовые группы, а частично через сульфогруппы.

Д. Соли линин (моно)сульфокислоты, в частности, соль натрия, калия, магния, кальция или аммония.

Предпочтительными анионными диспергирующими агентами являются соли полистирол(моно)сульфокислоты (типа А), соли конденсатов нафталин (моно)сульфокислоты с формальдегидом (типа В) и, в частности, конденсаты нафталин (моно)сульфокислоты с фенол (моно)сульфокислотой и формальдегидом (типа Г).

Конденсаты нафталин (моно)сульфокислоты с фенол (моно)сульфокислотой и формальдегидом типа Г, которые являются особенно предпочтительными анионными диспергирующими агентами, могут быть получены при помощи превращения нафталина при температуре 120-130°C, сначала концентрированной серной кислотой и/или олеумом в нафталин (моно)сульфокислоту, затем в реакционную смесь добавляют фенол и осуществляют далее реакцию, сначала при температуре 120-130°C, а затем из реакции удаляют воду под вакуумом при температуре 150-170°C и конденсируют продукт реакции с формальдегидом после охлаждения до 90-100°C, затем реакционную смесь нейтрализуют до pH 6-7 и выпаривают до сухого состояния, далее остаток гранулируют, в результате чего получают растворимый в воде анионный диспергирующий агент (далее именуемый как "диспергирующий агент А") в гранулированном виде со средней молекулярной массой 6000-8000.

Сульфирование нафталина при указанных выше условиях дает главным образом нафталин-2-(моно)сульфокислоту вместе с незначительным количеством нафталиндисульфокислоты. При добавлении фенола она также подвергается сульфированию. Однако, в этой процедуре, в частности, когда затем осуществляют нагревание до 150-170°C, в дополнение к фенол (моно)сульфокислоте образуются также большие количества сульфонов таких, как 4,4'-диоксидифенилсульфон и 4-оксифенилнафтил сульф. Поэтому при последующей конденсации с формальдегидом образуется полимер, мономерные блоки которого нафталин и фенол связаны частично через метиленовые группы, а частично через сульфогруппы. При получении диспергирующего агента А нафталин, фенол, серная кислота, формальдегид и основание могут быть использованы в молярном отношении от 1:0,5 до 1:2 до 2,5:0,4 до 0,8:2 до 3. Молярное отношение нафталин:фенол:серная кислота:формальдегид:основание составляет 1:0,7:2:0,5:2, причем в предпочтительном варианте в качестве

основания используют гидрат окиси натрия. Серная кислота в предпочтительном варианте состоит из смесей концентрированной серной кислоты и олеума, причем количество свободных SO₃ в олеуме должно быть по крайней мере равным количеству воды в концентрированной серной кислоте, так что не менее 100% серная кислота образуется при смешении концентрированной серной кислоты и олеума. Формальдегид в общем случае используют в виде водного раствора, например, 37% водного раствора. Отделение воды в реакции при помощи дистилляции в предпочтительном варианте осуществляют при давлении 10-50 мбар.

Водная фаза концентрата, являющегося предметом настоящего изобретения, может также содержать модификаторы вязкости эмульсии.

Соответствующие модификаторы вязкости эмульсии и неионные диспергирующие агенты являются в общем случае растворимыми в воде полимерами, молекулярная масса которых обычно изменяется в пределах от 10000 до 2000000. Средний диаметр капель эмульсии (или частиц) можно регулировать при помощи молекулярной массы соответствующего используемого полимера. Использование растворимых в воде полимеров с низкой молекулярной массой приводит к более низкой вязкости эмульсии и таким образом к образованию капель больших размеров, в то время, как использование растворимых в воде полимеров с высокой молекулярной массой приводит к более высокой вязкости эмульсии и, следовательно, к образованию капель меньшего диаметра. Примерами соответствующих растворимых в воде полимеров являются: поливиниловый спирт, поливинил метиловый простой эфир, поливинилпирролидон, алкилированный поливинилпирролидон, оксиэтил целлюлоза, оксипропил целлюлоза, метил целлюлоза (степень замещения: 1,5-2), оксиэтилметил целлюлоза, оксипропилметил целлюлоза, поли(2-оксизтил)метакрилат, поли[2-(2-оксизтокси)этил]метакрилат, окись полиэтилена (полиоксиэтилен) и полиаллиловый спирт (полиглицидол).

Предпочтительным неионным диспергирующим агентом является поливиниловый спирт. Особенно предпочтительными являются поливиниловые спирты с вязкостью 4-60 мПа.с, измеряемой в 4% водных растворах при 20°C, которые получали при помощи омыления поливинил ацетата со степенью омыления не менее 60%, но в предпочтительном варианте от 80 до 95%. Соответствующие продукты такого типа производятся промышленностью под зарегистрированным товарным знаком MOWIOL®.

Соответствующими неионными поверхностно-активными агентами являются в общем случае неионные растворимые в воде полимеры, имеющие среднюю молекулярную массу ниже 20000. Особенно предпочтительными неионными поверхностно-активными агентами такого типа являются продукты, которые могут быть получены в результате взаимодействия окиси этилена или в результате комбинированной реакции окиси этилена и окиси пропилена с жирными спиртами, алкилфенолами, жирными кислотами, сложными эфирами жирных кислот полиокси соединений, амидами жирных кислот и жирными аминами, где количест-

во блоков окиси этилена и окиси пропилена может варьироваться в широких пределах. Вообще количество блоков окиси этилена или блоков окиси этилена и окиси пропилена изменяется от 1 до 200, в предпочтительном варианте от 5 до 100, а в самом предпочтительном варианте от 8 до 40.

К соответствующим неионным поверхностно-активным агентам относятся:

алкилполиэтилен гликолевые простые эфиры, которые производятся под зарегистрированным товарным знаком BRIJ[®] (фирма Atlas Chemical), ETHYLAN[®] CD и ETHYLAN[®] D (фирма Diamond Shamrock), GENAPOL[®] C, GENAPOL[®] O и GENAPOL[®] S (фирма Hoechst AG);

алкилфенол полиэтил гликолевые простые эфиры, производимые, например, под зарегистрированным товарным знаком Antarox (GAP), TRITON[®] X (фирма Rohm и Haas Co.), ATLOX[®] 4991 (ICI), ARKOPAL[®] N (фирма American Hoechst) и ETHYLAN[®] (фирма Lankro Chem Ltd.);

α -фенэтилфенол полигликолевые простые эфиры, являющиеся этоксилированными стироловыми фенолами и известные как DISTY[®] 125 (фирма Geronazzo) и SOPROPHOR[®] CY 18 (фирма Rhone Poulenc S/A).

(полиэтоксизтил) сложные эфиры жирных кислот, известные, например, под зарегистрированным товарным знаком NONISOL[®] (фирма Ciba-Geigy) или MRYJ[®] (фирма ICI);

сложные эфиры жирных кислот полиэтил гликолевого простого эфира сорбитана, известные также как полисорбаты, которые производятся промышленностью, например, под зарегистрированным товарным знаком TWEEN[®] (фирма ICI);

полиэтил гликолевые простые эфиры триглицеридов, например, этоксилированное касторовое масло, которые производятся промышленностью под зарегистрированным товарным знаком EMULSOGEN[®] (фирма Hoechst AG);

полиэтоксиламиды жирных кислот, которые, например, производятся промышленностью под зарегистрированным товарным знаком AMIDOX[®] (фирма Stephan Chemical Co.) и ETHOMID[®] (фирма ARMAK);

N-полиэтоксизтиламины, производимые промышленностью, например, под зарегистрированным товарным знаком GENAMIN[®] (фирма Hoechst AG);

N, N, N' N'-тетра(полиэтоксиполипропоксиэтил)этилендиамиды, производимые промышленностью под зарегистрированными товарными знаками TERRONIL[®] и TETRONIC[®] (фирма BASF Wyandotte Corp.);

алкил полиэтил гликолевые/полипропилен гликолевые простые эфиры, например, блок-полимеры окиси полиэтилена/окиси полипропилена, которые производятся промышленностью под зарегистрированным товарным знаком PLURONIC[®] (фирма BASF Wyandotte Corp.);

Предпочтительными неионными поверхностно-активными агентами являются блок-полимеры окиси этилена/окиси пропилена (PLURONICS[®]), N,N,N',N'-тетра(полиэтоксиполипропоксиэтил) этилендиамиды (TETRONICS[®]), нонилфенол полигликолевые простые эфиры, содержащие 10-20 блоков окиси этилена, алкил полиэтил гликолевые простые эфиры, которые получают из

жирных спиртов (GENAPOL[®]) и N-полиэтоксизтиламины, которые получают из жирных аминов (GENAMIN[®]). Особенно предпочтительными неионными поверхностно-активными агентами являются блок полимеры окиси этилена/пропилена (PLURONICS[®]).

Диспергирующая система, содержащая диспергирующий агент и/или поверхностно-активный агент, содержится в количестве от 0,1 до 5%, в предпочтительном варианте от 0,3 до 3% по массе относительно компонент эмульсии.

Концентрированная водная эмульсия может также содержать загущающий агент, например, ксантановую смолу.

Может оказаться предпочтительным включать в концентрированную водную эмульсию антифриз такой, как 1,2-пропиленгликоль, глицерин, этиленгликоль или соли, снижающие температуру точки замерзания.

Буфер может содержаться в эмульсии, являющейся предметом настоящего изобретения, в количестве от 0,1 до 6%, в предпочтительном варианте от 0,1 до 3%, по массе относительно компонент эмульсии. Соответствующими буферами являются уксусная кислота (AcOH)/NaOH или AcOH/KOH в отношении 8:2 до 2:8 по массе с pH от 4 до 5, H₃PO₄/NaOH или H₃PO₄/KOH в отношении от 8:2 до 2:8 с pH от 4 до 8, и лимонная кислота/NaOH или лимонная кислота/KOH в таком же отношении с pH 4-6, или KH₂PO₄/Боракс в отношении от 8:2 до 2:8 с pH от 5,8 до 9,2, или NH₃/NH₄Cl в отношении от 2:8 до 8:2 с pH от 8 до 11. Можно также использовать смеси этих буферов.

Таким образом, цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить водную эмульсию, содержащую от 1 до 70% (м/м), в предпочтительном варианте от 5 до 60%, в более предпочтительном варианте от 10 до 60%, пестицида или смеси пестицидов, от 0,1 до 20% (м/м), в предпочтительном варианте от 1 до 10% полимера или смеси полимеров, которые являются более растворимыми в органической фазе, чем в водной фазе, от 0,1 до 5% (м/м) поверхностно-активных агентов и/или диспергирующих агентов, от 0 до 1% (м/м) загущающего агента, от 0 до 30% (м/м) гидрофобного растворителя, от 0 до 6% (м/м) буфера и от 0 до 10% (м/м) антифриза.

Еще одна цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить способ получения водных эмульсий, описанных выше, отличающийся тем, что полимер растворяют в пестициде, возможно при нагревании, и этот раствор эмульгируют водным раствором, содержащим чистую воду, анионный или неионный эмульгирующий агент и/или диспергирующий агент, неионный поверхностно-активный агент и, необязательно, соляной буфер.

Степень, до которой полимер растворился в пестициде или смеси пестицидов, может быть определена измерением вязкости. Если вязкость увеличивается слишком сильно по сравнению с вязкостью только пестицида, можно сделать вывод, что полимер растворился. Может оказаться необходимым нагреть пестицид, чтобы сделать его более жидким.

Растворы можно эмульгировать, используя, например, эмульгатор YSTRAL® Т 20 при скорости перемешивания от 10000 до 20000 об/мин.

Вязкость полученных в результате растворов можно измерять, используя, например, вискозиметр типа BROOKFIELD® со шпинделями 2 и 3 при скорости 30 об/мин.

Измерение размера (диаметра) частиц, а также распределение частиц по размеру можно осуществить с использованием, например, granulometra 715 CILAS 715. Средний диаметр частиц (СДЧ) в предпочтительном варианте изменяется в пределах от 0,5 до 12 мкм, в более предпочтительном варианте - от 0,5 до 5 мкм, а в самом предпочтительном варианте - от 0,5 до 4 мкм. В общем случае было установлено, что менее 3% частиц, в предпочтительном варианте менее 2%, а в особенно предпочтительном варианте менее 1% частиц, образующих эмульсию, являющуюся предметом настоящего изобретения, имеют диаметр частиц выше 12 мкм.

Может оказаться предпочтительным соединить пестицид или смесь пестицидов с консервирующим агентом.

Эмульсию можно соединить в любой пропорции с водой перед применением. Предпочтительными концентрациями являются от 50 до 750 г/л воды, в более предпочтительном варианте от 300 до 720 г/л. Концентрированные композиции с 500-700 г/л можно легко разбавить более значительным количеством водной фазы, чтобы снизить концентрацию формы (а именно, от 10 до 400 г/л) без изменения размера частиц.

Еще один аспект настоящего изобретения включает способ предотвращения или уничтожения заражения растительных видов или животных насекомыми, и регулирования роста растений при помощи разбавления некоторого количества эмульсионного концентрата чистой водой и применения к растению, дереву, животному или месту, где такое применение необходимо.

Эту эмульсию можно хранить известным способом в контейнере, из которого ее выливают, или в который заливают воду перед применением.

Преимущества эмульсий, описанных выше, заключаются в следующем:

а) они мало содержат или вообще не содержат органический растворитель;

б) они стабильны при хранении в течение времени, превышающем два года;

в) потребителю с ними просто работать, так как разбавление осуществляют водой при получении смесей, готовых к применению;

г) зафиксированы незначительные изменения в размере частиц во время хранения или при разбавлении.

Кроме того, небольшое количество или полное отсутствие органического растворителя снижает риск воспламенения, токсичности для животных и обеспечивает таким образом более приемлемую систему высвобождения с точки зрения окружающей среды.

В приводимых ниже примерах, которые иллюстрируют настоящее изобретение более подробно, зарегистрированные товарные знаки и другие обозначения, которые не являются самоочевидными, означают следующие продукты:

Анионный диспергирующий агент
Диспергирующий агент А:

натриевая соль конденсата нафталин (моно) сульфокислоты с фенол(моно)-сульфокислотой и формальдегидом, полученная в соответствии с примером 1.

Неионные диспергирующие агенты
MOWIOL® 18-88:

поливиниловый спирт с вязкостью 18 мПа.с (измеряемой в 4% водном растворе при 20° С), получаемый омылением поливинилацетата (степень омыления: 88%, производитель фирма Hoechst AG.

ANTARON® P904

Неионный поверхностно-активный агент
PLURONIC® F-108:

блок-полимер окиси этилена/окиси пропилена формулы $(EO)_x(PO)_y(EO)_z$ с молярной массой приблизительно 16000 и содержанием окиси этилена 80%, производитель фирма BASF Wyandotte Corp.

Пример 1: Получение диспергирующего агента А

Исходные материалы:

288 г (2,25 молей) нафталина, 144 г 1,53 молей) фенола, 440 г 4,48 молей) 100% серной кислоты, 78,5 г (0,97 моля) 37% водного формальдегида, 370 г (4,4 молей) 48% водного NaOH.

Нафталин плавят в реакторе смешения и после добавления серной кислоты расплав нагревали 4 часа до 120-125°С. Затем добавляли фенол и температуру держали на уровне 120-125°С еще в течение часа. Затем из реактора откачивали воздух до давления 15 мбар, а температуру медленно увеличивали до 160°С и затем выдерживали 3 часа, при этом одновременно отгоняли реакционную воду. Реакционную смесь охлаждали до температуры 105-110°С и гомогенизировали перемешиванием. Затем порцию охлаждали до 90°С при помощи осторожного добавления 200 г льда, при этом гомогенность смеси поддерживали непрерывным перемешиванием. Затем при температуре 90-95°С в течение 1 часа добавляли раствор формальдегида и перемешивали 3 часа при 95°С. Образец реакционной смеси здесь образует с водой прозрачный 5% раствор и не имеет запаха формальдегида. Далее реакционную смесь охлаждали до 80°С добавлением 60 г льда и 60 г воды. После добавления еще 180 мл воды реакционную смесь нейтрализовали с использованием примерно 230-250 мл 48% раствора NaOH при температуре 80°С. pH 10% раствора образца реакционной смеси составляло примерно 6,5. Затем реакционную смесь выпаривали до сухого состояния, а остаток гранулировали, получая 900 г Диспергирующего агента А в форме растворимых в воде гранул.

Приводимые ниже примеры иллюстрируют использование полимеров с тем, чтобы увеличить

вязкость жидкого пестицидного активного ингредиента (АИ) и таким образом улучшить стабильность масла в водной эмульсии, образованной с такими АИ/полимерными смесями.

Пример 2

2а) О,О-диэтил О-2-изопропил-6-метилпиримидин-4-ил фосфортиоат без полимера и без суфлера: 161,8 г О,О диэтил О-2-изопропил-6-метилпиримидин-4-ил фосфортиоата (технический сорт 92,7%; вязкость 14 мПа.с) эмульгировали в растворе 6 г MOWIOL® 18-88 и 15 г 1,2-пропиленгликоля в 117,2 г воды с использованием смесителя с высоким сдвигом при скорости 10000 об/мин в течение 5 минут. Вязкость полученной в результате эмульсии составляет 800-900 мПа.с (типа Brookfield, шпиндель 2.30 об/мин). Средний диаметр частиц (СДЧ) равен 2,0-2,5 мкм (гранулометр CILAS). Распределение частиц по диаметру указывает на содержание примерно 38% частиц $s > 12$ мкм.

2б) Как в 2а, но с полимерами: 8,5 CO-ETHYLENE® SB 0425 (порошок полистирола со средней молекулярной массой M_w от 200000 до 300000) растворяли в 161,8 г О,О-диэтил О-2-изопропил-6-метилпиримидин-4-ил фосфортионата, которые эмульгировали как в 2а) выше. Полученная в результате вязкость составляла 120-200 мПа.с. Количество воды для эмульгирования снижается на 8,5 г. Полученная в результате эмульсия имеет вязкость 800-900 мПа.с без частиц с размером, превышающим 12 мкм.

Пример 3

3а) Полимер отсутствует: 2,1 г диспергирующего агента А, 2,1 г PLURONIC® F-108, 2 г ксантановой смолы, 0,2 г формальдегида, 2,0 фосфорной кислоты (75%) и 3,8 г NaOH (30%) растворяли в 71,1 г воды. Этот раствор образовывал непрерывную водную фазу. 128 г О,О-диэтил О-2-изопропил-6-метилпиримидин-4-ил фосфортионата (95%) эмульгировали в водной фазе при перемешивании с высоким сдвигом (YSTRAL T 20, 12000 об/мин) и перемешивание продолжали 3 минуты.

Полученная в результате эмульсия была крупнозернистой и имела средний диаметр частиц 10,9 мкм. Распределение частиц по диаметру было широким с 14% > 12 мкм. Эта эмульсия имела низкую вязкость (80 мПа.с) и ее фазы разделялись в течение от нескольких часов до нескольких дней.

3б) Полимер присутствует: водный раствор получали как выше, используя только 61,6 г воды. Во втором химическом стакане растворяли 6 г COETHYLENE® SB 0425 в 128 г О,О-диэтил О-2-изопропил-6-метилпиримидин-4-илфосфортионата (95%). Растворы соединяли и эмульгировали, как это описано в 3а выше.

Полученная в результате эмульсия содержала мельчайшие частицы и средний диаметр частиц составлял 2-4 мкм. Не было обнаружено частиц с диаметром > 12 мкм. Вязкость была выше 800-1600 мПа.с. Эмульсия была стабильной при хранении при окружающей и повышенной температуре. Было установлено, что вязкость сохраняется в области 600-1200 мПа.с, а средний диаметр частиц составлял 2-4 мкм спустя 3 месяца при комнатной температуре (КТ) и 45°C соответственно.

Получение эмульсии для распыления

Эмульсия из 3а) не образует жидкость для распыления при разбавлении, даже сразу же после получения. Эмульсия из 3б) дает стабильную эмульсию как в воде CIPAC A, так и в воде CIPAC D (стандартные качества воды, описанные в CIPAC Handbook). Спустя 1 час можно было наблюдать только следы отстаивания и даже спустя 24 часа можно было легко получить суспензию снова.

3в) В химическом стакане растворяли 8 г диспергирующего агента А, 8 г PLURONIC® F-108, 1,6 ксантановой смолы и 1,6 формальдегида в 380 г деионизированной воды.

Во втором химическом стакане растворяли 19 г Coethylene SB 0425 в смеси 336,8 г технического О,О-диэтил О-2-изопропил-6-метилпиримидин-4-ил фосфортионата (95,1%) и 41,6% технического (RS)- α -пиано-3-феноксibenзил (IRS)-цис-транс-3-(2,2-дихлорвинил)-1,1-диметил-циклопропанкарбонилата (96,1%) при 70°C. Эту вторую смесь эмульгировали в миксере YSTRAL-T-20 со скоростью 14000 об/мин в описанной выше смеси в течение 5 минут, получая в результате эмульсию со СДЧ = 2 мкм и вязкостью от 700 до 1000 мПа.с.

Пример 4

4а) Следующую смесь полимера эмульгировали как в 2а)

6,0 г	MOWIOL® 18-88
15,0 г	1,2-пропиленгликоль
159,1 г	технический О-5-хлор-1-изопропил-1Н-1,2,4-триазол-3-ил О,О-диэтил фосфортиоат (94,3%)
120,0 г	вода

Вязкость: 350 мПа.с

СДЧ: 2,1 мкм

Доля частиц диаметром > 12 мкм: 24%

4б) Следующую смесь с полимером эмульгировали как в 2б)

7,5 г	COETHYLENE® SB 0425
159,1 г	О-5-хлор-1-изопропил-1Н-1,2,4-триазол-3-ил О,О-диэтил фосфортиоат, технический сорт

(смесь указанных выше двух компонент имеет вязкость от 140 до 240 мПа.с).

6,0 г	MOWIOL® 18-88
-------	---------------

15,0 г	1,2-пропиленгликоль
--------	---------------------

112,5 г	вода
---------	------

Вязкость: 490 мПа.с

СДЧ: 2,2 мкм

Доля частиц диаметром > 6 мкм: 0%

Стабильность при хранении

Спустя 3 месяца образцы при хранении в режиме -10°C/КТ/35°C, соответственно, из 4а) давали обильный отстой с образованием прозрачного верхнего слоя. Ни отстоя, ни образования прозрачного слоя не отмечали для образцов из 4б) при тех же условиях.

Пример 5

Следующую смесь с полимером эмульгировали с использованием эмульгатора YSTRAL T 20 в течение 5 минут при скорости 10000 об/мин.

6,4 г	COETHYLENE® SB 0425
128,0 г	О-5-хлор-изопропил-1Н-1,2,4-триазол-3-ил О,О-диэтил фосфортиоат, технический сорт (93,75%)
2,0 г	MOWIOL® 18-88

63,6 г вода
СДЧ: 1-2 мкм
Доля > 12 мкм: <1%.

Пример 6

Следующую смесь с полимером эмульгировали, используя эмульгатор YSTRAL T 20 в течение 3 минут при скорости 10000 об/мин.

0,9 г COETHYLEN® SB 0425
17,1 г О-5-хлор-1-изопропил-1Н-1,2,4-триазол-3-ил О,О-диэтил фосфориат, технический сорт (93,7%)
29,0 г MOWIOL® 18-88
15,0 г 1,2-пропиленгликоль
250,0 г вода
СДЧ: 1-2 мкм
Доля > 12 мкм: <2%
Вязкость: от 300 до 400 мПа.с.

Пример 7

Следующую смесь с полимером эмульгировали с использованием эмульгатора YSTRAL T 20 в течение 5 минут со скоростью 10000 об/мин.

8,8 г COETHYLENE® SB 0425
166,7 г О-5-хлор-1-изопропил-1Н-1,2,4-триазол-3-ил О,О-диэтил фосфориат, технический сорт (93,7%)

(смесь только двух вышеупомянутых компонент имеет вязкость 380 мПа.с).

6,0 г MOWIOL® 18-88
15,0 г 1,2-пропиленгликоль
103,5 г вода
СДЧ: 1,5-2,5 мкм
Доля >12 мкм: <1%
Вязкость: от 1000 до 1400 мПа.с

Пример 8

Следующую смесь с полимером эмульгировали, используя эмульгатор YSTRAL T 20 в течение 5 минут при скорости 10000 об/мин.

5,4 г COETHYLEN® SB 0425
107,4 г 2-хлор-1-(2,4-дихлор-фенил)винил диэтил фосфат (технический сорт 93,1%)

(смесь вышеупомянутых двух компонент имеет вязкость в 600 мПа.с).

65,6 г Раствор ацетатного буфера (10%) (AcOH/NaOAc 2:8)
3,0 г MOWIOL® 18-88
10,0 г 1,2-пропиленгликоль
31,6 г вода
СДЧ: 1,5-2,5 мкм
Доля >12 мкм: <2%
Вязкость: от 80 до 300 мПа.с.

Пример 9

9а) Полимер отсутствует: 2,0 г MOWIOL 18-88 и 10,0 г 1,2-пропиленгликоля растворяли в 61,2 г воды. 149,2 г технического сорта 2-хлор-6'-этил-N-(2-метилокси-1-метилэтил)ацетат-о-толуида (96,5%) эмульгировали с этим раствором в YSTRAL T 20 со скоростью 10000 об/мин в течение 5 минут. СДЧ составил 7-8 мкм и от 15 до 25% частиц были больше 12 мкм. Исходная вязкость этой эмульсии составляла 2500-3000 мПа.с, но она быстро падала до 1000-1500 мПа.с.

9б) Полимер присутствует: 2,0 г MOWIOL 18-88 и 10,0 г 1,2-пропиленгликоля растворяли в 56,7 г воды. Во втором химическом стакане растворяли 4,5 г Coethylene SB 0425 в 149,2 г технического сорта 2-хлор-6'-этил-N-(2-метокси-1-метилэтил)-ацетат-о-то-

луида (95,7%) и вязкость этого раствора составляла 300-500 мПа.с. Эти два раствора эмульгировали, используя YSTRAL T 20 со скоростью 10000 об/мин в течение 5 минут. СДЧ составлял 1,5-2,5 мкм и менее 1% частиц было больше 12 мкм.

Вязкость этой эмульсии составляла от 300 до 500 мПа.с и оставалась постоянной.

9в) Эмульсию получали так, как это описано в 9б), но MOWIOL® заменяли на ANTARON® P 904.

СДЧ: от 1,5 до 2,2 мкм
Доля >12: менее 1%
Вязкость: от 1200 до 1500 мПа.с.

Пример 10

10а) Полимер отсутствует: 6,0 г MOWIOL® 18-88 и 15,0 г 1,2-пропиленгликоля растворяли в 124,4 г воды. 154,6 г 2-хлор-6'-этил-N-(2-метокси-1-метилэтил) ацетат-о-толуида (97%) эмульгировали при помощи миксера с высоким сдвигом (YSTRAL T 20) при скорости 10000 об/мин в течение 5 минут. Полученная в результате эмульсия имела вязкость от 300 до 400 мПа.с. СДЧ составил 5,5 мкм, который увеличивался в течение 4 недель до 25 мкм. Спустя 3-6 месяцев имело место разделение фаз. Вариация в интенсивности сдвига при помощи модификации скорости перемешивания в пределах от 5000 до 15000 об/мин не улучшала стабильность при хранении.

10б) Полимер отсутствует: эмульсию получали, как в 10а), но использовали 3 г диспергирующего агента А и 3 г PLURONIC® F-108 вместо MOWIOL® 18-88. Полученная в результате эмульсия имела вязкость от 20 до 50 мПа.с, а СДЧ от 9 до 10 мкм, который увеличивался в течение 4 недель до 35 мкм. В течение 3-6 месяцев имело место разделение фаз.

10в) Полимер содержится (COETHYLENE® SB 0425): водный раствор получали как в 10а, за тем исключением, что использовали только 116,3 г воды. Во втором химическом стакане растворяли 8,1 г COETHYLENE® SB 0425 в 154,6 г 2-хлор-6'-этил-N-(2-метокси-1-метилэтил)ацет-о-толуида (97%), что давало вязкость от 200 до 300 мПа.с. Эти растворы эмульгировали вместе, как в 10а), при этом были отмечены следующие свойства:

Вязкость: от 350 до 450 мПа.с.
СДЧ: от 1,5 до 2,0 мкм
частицы с диаметром >12 мкм отсутствуют.

Через 6 месяцев при КТ СДЧ и распределение диаметров частиц оставалось неизменным.

Пример 11

Полимер присутствует: ESTERGUM® 8 D. Эмульсию получали, как в 10в) выше, но использовали 8,1 г ESTERGUM® 8 D вместо COETHYLENE® SB 0425.

СДЧ: от 0,5 до 1,0 мкм.
Вязкость: от 500 до 600 мПа.с.

Через 6 месяцев при КТ СДЧ, распределение диаметров частиц и вязкость оставались неизменными.

Пример 12

Содержится полимер в более значительном количестве: 2,8 г MOWIOL® 18-88 и 7 г 1,2-пропиленгликоля растворяли в 49 г воды. Во втором химическом стакане 14,5 г COETHYLENE® SB 0425 растворяли в 72,3 г 2-хлор-6'-этил-N-(2-метокси-1-метилэтил) ацетат-о-толуида (96%). Эти два раствора эмульгировали вместе при 50°C в

смесителе с высоким сдвигом (YSTRAL T 20, 15000 об/мин) в течение 3 минут. Устанавливали следующие свойства:

Вязкость: 360 мПа.с.

СДЧ: от 2 до 3 мкм.

Частиц с диаметром более 12 мкм не было обнаружено.

Примеры 13-22

Эмульсии с теми же свойствами, что в примере 12 выше, получали при содержании следующих полимеров в следующих количествах:

13) 20% MOWILITH® 20

14) 20% PLEXIGUM® P 28

15) 25% ESTERGUM® 10 D

16) 10% PLEXIGUM® N 80

17) 10% MOVILITH® 50

18) 15% COETHYLENE® SL

19) 10% HOSTYRENE® 5000

20) 10% HOSTAFLEX® CM 113

21) 15% HOSTALITH® 3067

22) 8% PLEXIGUM® M 825

В приведенных выше примерах 13-22 вязкости смесей АИ/полимера были очень высокими. Поэтому получение эмульсии типа масло в воде должно осуществляться при повышенных температурах, чтобы сделать смеси АИ/полимера менее вязкими. Более низкие количества полимера также приемлемы.

Пример 23

23а) 2 г диспергирующего агента А, 2 г PLURONIC® F 108 и 10 г 1,2-пропиленгликоля растворяли в 74,3 г воды. Во втором химическом стакане 2,2 COETHYLENE® SB 0425 полимера растворяли в 109,5 г (±)-1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-илметил]-1Н-1,2,4-триазола (технического сорта, 91,3%). Последняя смесь имела вязкость от 700 до 1000 мПа.с при температуре примерно 50°C. Эту смесь эмульгировали в водной фазе, используя YSTRAL T 20 при скорости 15000 об/мин в течение 5 минут. Отмечали следующие свойства:

СДЧ: от 3 до 4 мкм.

Частиц с диаметром более 12 мкм не было отмечено.

Во время хранения не было отмечено ни разделения фаз, ни образования осадка.

23б) Эмульсию получали, как в 22а) без COETHYLENE® SB 0425 со СДЧ от 7 до 10 мкм, и по крайней мере 25% частиц было больше 12 мкм. Эмульсия разделялась примерно на 30% в течение нескольких дней.

23в) В химическом стакане 1,6 г диспергирующего агента А, 1,6 г PLURONIC F-108, 0,2 г ксантановой смолы, 0,2 г формальдегида и 1,0 г гидрата окиси натрия (30%) растворяли в 76 г деионизированной воды. Смесь имела pH от 10 до 12.

Во втором химическом стакане 4 г Coethylene SB 0425 растворяли в смеси 64 г (RS)-1-[3-(4-третичн.-бутилфенил)-2-метилпропил]пиперидина (технического сорта, 96,6%) и 20 г (±)-1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-илметил]-1Н-1,2,4-триазола (технического сорта, 91,3%) при температуре 70°C. Эту вторую смесь эмульгировали в описанной выше водной смеси с использованием миксера YSTRAL-T-20 при скорости 14000 об/мин 5 минут, что давало эмульсию со СДЧ = 2-3 мкм и вязкостью от 200 до 400 мПа.с.

Пример 24

1,6 г диспергирующего агента А и 1,6 г PLURONIC® F-108 растворяли в 83,6 г воды. Во втором химическом стакане 4,5 г полимера COETHYLENE® SB 0425 растворяли в 84,7 г 2',4'-дихлор-2-(3-пиридил)ацетофенон О-метилоксима. Эти растворы эмульгировали вместе, используя YSTRAL T 20 со скоростью 15000 об/мин в течение 5 минут. Полученная в результате эмульсия имела вязкость от 200 до 300 мПа.с, а СДЧ от 2 до 3 мкм.

Пример 25

1,0 диспергирующего агента А и 1,0 г PLURONIC® F 108 растворяли в 42,4 г воды. Во втором химическом стакане 2,6 г COETHYLENE® SB 0425 полимера растворяли в 53,1 г технического сорта цис, транс- (±)-2-этил-5-(4-фенокси-феноксиметил)-1,3-диоксолана (94,1 %). Вязкость этого раствора составляла от 400 до 600 мПа.с. Этот раствор эмульгировали в водной фазе при помощи миксера с высоким сдвигом (YSTRAL T 20) со скоростью 18000 об/мин в течение 3 минут. Полученная в результате эмульсия имела вязкость от 300 до 500 мПа.с, а средний размер частиц составлял от 1,6 до 2,2 мкм.

Пример 26

Как в примере 25, но использовали 1,1 г полимера COETHYLENE® SB 0425. Вязкость раствора пестицид/полимер составляла от 100 до 200 мПа.с. Полученная в результате эмульсия имела аналогичные свойства, т.е. низкую - умеренную вязкость и СДЧ приблизительно 2 мкм.

Пример 27

В химическом стакане растворяли 1,6 г OROTAN SN, 1,6 г PLURONIC F-108, 0,3 г PROXEL BD, 0,1 г пирата окиси натрия (30 %) в 47,8 г деионизированной воды.

Во втором химическом стакане 5 г Coethylene SB 0425 растворяли в 100 г (RS)-1-[3-(4-третичн.-бутилфенил)-2-метилпропил] пиперидина (технического сорта, 96 %) при температуре 70°C. Эту смесь эмульгировали в водной фазе при помощи YSTRAL-T-20 при скорости 14000 об/мин в течение 5 минут, в результате получали эмульсию со СДЧ = 3-5 мкм и с вязкостью от 1500 до 2000 мПа.с.

Пример 28

В химическом стакане 1 г OROTON SN (TAMOL SN), 1 г PLURONIC F-108, 5 г 1,2-пропиленгликоля и 0,2 г ксантановой смолы растворяли в 32,5 г деионизированной воды. Во втором химическом стакане 1 г Coethylene SB 0425 растворяли в смеси 41,7 г триацетата глицерина и 20,5 г 1-(2,4-дихлор-β-пропилфенэтил)-1Н-1,2,4-триазола (технического сорта, 97,6 %). Смесь эмульгировали в водной фазе с использованием миксера YSTRAL-T-20 со скоростью 14000 об/мин в течение 5 минут, что приводит к образованию эмульсии со СДЧ = 2 мкм и вязкостью от 700 до 1000 мПа.с.

Примеры применения.

Полевые испытания.

Эффективность предлагаемых композиций иллюстрируется ниже. Сравнивали композицию, полученную в примере 3б(А), с соответствующим эмульгируемым концентратом (В). В каждом примере в строке Указание приведено число насекомых (тли) в процентах от контрольного испытания (% С).

Пример F.1

Культура: яблоня (яблоки золотистые, приятные на вкус)

Насекомое: Aphis pomi

г АИ/гп		Дни после обработки				
		0	2	7	15	20
A	50		74	87	75	85 %C
B	50		97	97	80	83 %C
Указание: кол-во тли		620	317	314	146	269

Пример F.2

Культура: яблоня (яблоки золотистые, приятные на вкус)

Насекомое: Aphis pomi

г АИ/гп		Дни после обработки				
		0	2	7	13	20
A	50		95	100	96	86 %C
B	50		91	94	90	89 %C
Указание: кол-во тли		860	1260	455	485	741

Пример F.3

Культура: Конский боб

Насекомое: Aphis fabae

г АИ/гп		Дни после обработки				
		0	2	6	13	20
A	600		100	100	99	95 %C
B	600		100	100	100	98 %C
Указание: кол-во тли		920	3220	2071	2951	3750

Тираж 50 экз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03