



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 47395

(13) C2

(51) 6 A01N25/04

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

(54) ВІЛЬНА ВІД ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ ЕМУЛЬСІЯ ТИПУ МАСЛО-У-ВОДІ

1

2

(21) 96062432

(22) 14 12 1994

(24) 15 07 2002

(86) PCT/EP94/04141, 14 12 1994

(31) P 43 43 856 3

(32) 22 12 1993

(33) DE

(46) 15 07 2002, Бюл. № 7, 2002 р

(72) Фріш Герхард, DE, Дамо Цольтан, DE

(73) ХЬОХСТ АКЦІЕНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE

(56) EP, A, 0 118 759, 08 02 1984, кл. A01N 25/04

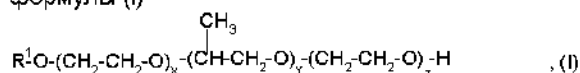
EP, A, 0 196 463, 28 02 1986, кл. A01N 25/04

EP, A, 0 224 846, 25 11 1986, кл. A01N 25/04

EP, B, 0 669 800, 30 09 1998, кл. A01N 25/04

US, A, 4 107 302, 15 08 1978, кл. A01N 9/36

(57) 1 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде, содержащая активные вещества из группы сложных эфиров фосфорной кислоты, сложных эфиров тиофосфорной кислоты и/или карбаматов, поверхностно-активное вещество, целевые добавки и воду, отличающаяся тем, что она содержит в качестве поверхностно-активного вещества соединение из группы А) неионных поверхностно-активных соединений формулы (I)



где

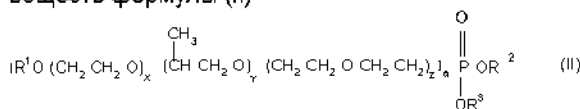
R¹ означает водород, алкил с 1-24 атомами углерода, алкенил с 2-24 атомами углерода, алкинил с 2-24 атомами углерода, циклоалкил с 5-24 атомами углерода, трижды замещенный алкилом с 1-12 атомами углерода, фенил, гетероарил с 6-36 атомами углерода или гетероалкирил с 6-48 атомами углерода,

x и z независимо друг от друга означают число от 0 до 300 и

y означает число от 0 до 200, при условии, что сумма x, y и z означает число больше 0

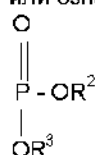
или

Б) фосфорилированных поверхностно-активных веществ формулы (II)



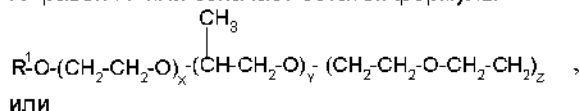
где R¹ имеет указанные для формулы (I) значения

или означает остаток формулы

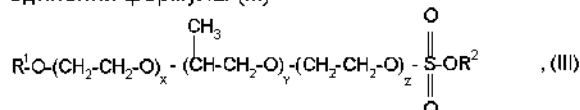


x, y и z имеют указанные для формулы (I) значения,

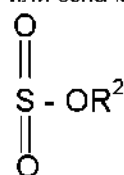
R² означает водород, катион щелочного металла, эквивалент иона щелочноземельного металла, аммоний, моно-, ди- или триалкиламмоний с 1-12 атомами углерода в каждой алкильной части или моно-, ди- или триалканолламмоний с 1-12 атомами углерода в каждой алканольной части, и R³ равен R² или означает остаток формулы



В) сульфатированных поверхностно-активных соединений формулы (III)



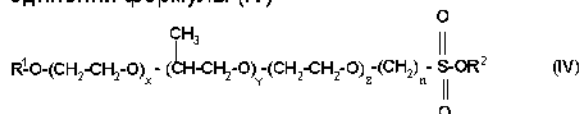
где R¹ имеет указанное для формулы (I) значение или означает остаток формулы



R² имеет указанное для формулы (II) значение,

x, y и z имеют указанные для формулы (I) значения, или

Г) сульфонированных поверхностно-активных соединений формулы (IV)



где

R¹ имеет указанное для формулы (I) значение,

R² имеет указанное для формулы (II) значение,

x, y и z имеют указанные для формулы (I) значения

(13) C2

(11) 47395

(19) UA

ния,

n означает число от 1 до 3,

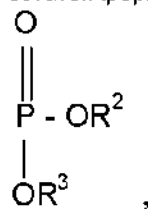
при следующем количественном соотношении компонентов (мас %)

активные вещества	от 0,001 до 70
поверхностно-активное вещество	от 0,001 до 30
целевые добавки и вода	до 100

2 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по п 1, **отличающаяся** тем, что содержит 0,5-50 мас % активных веществ и 0,1-20 мас % поверхностно-активного вещества

3 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по пп 1 или 2, **отличающаяся** тем, что содержит неионное поверхностно-активное соединение формулы (I), в которой R^1 означает водород, алкил с 10-18 атомами углерода, алкенил с 2-18 атомами углерода, циклоалкил с 6-20 атомами углерода, трибутилфенил

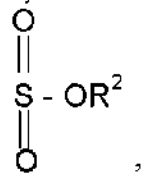
4 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по пп 1 или 2, **отличающаяся** тем, что содержит фосфорилированное поверхностно-активное соединение формулы (II), в которой R^1 означает алкил с 1-10 атомами углерода, алкенил с 2-18 атомами углерода, или остаток формулы



где R^2 и R^3 независимо друг от друга означают катион щелочного металла, моно-, ди- или триалкиламмоний с 2-4 атомами углерода в каждой алкильной части или триалканопаммоний с 2-4 атомами углерода в каждой алканольной части

5 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по одному из пунктов 1, 2, 4, **отличающаяся** тем, что содержит фосфорилированное поверхностно-активное соединение формулы (II), в которой R^2 и R^3 независимо друг от друга означают катион щелочного металла, моно-, ди- или триалкиламмоний с 2-4 атомами углерода в каждой алкильной части или триалканопаммоний с 2-4 атомами углерода в каждой алканольной части

6 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по пп 1 или 2, **отличающаяся** тем, что содержит сульфатированное поверхностно-активное соединение формулы (III), в которой R^1 означает алкил с 1-18 атомами углерода, алкенил с 2-18 атомами углерода, циклоалкил с 6-20 атомами углерода, или остаток формулы



где R^2 означает катион щелочного металла, моно-, ди- или триалкиламмоний с 1-12 атомами углерода

да в каждой алкильной части или триалканопаммоний с 1-12 атомами углерода в каждой алканольной части

7 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по одному из пунктов 1, 2 или 6, **отличающаяся** тем, что содержит сульфатированное поверхностно-активное соединение формулы (III), в которой R^2 означает катион щелочного металла, моно-, ди- или триалкиламмоний с 1-12 атомами углерода в каждой алкильной части или триалканопаммоний с 1-12 атомами углерода в каждой алканольной части

8 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по пп 1 или 2, **отличающаяся** тем, что содержит сульфонированное поверхностно-активное соединение формулы (IV), в которой R^1 означает алкил с 1-18 атомами углерода, алкенил с 2-18 атомами углерода, циклоалкил с 6-20 атомами углерода

9 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по одному из пунктов 1, 2 или 8, **отличающаяся** тем, что содержит сульфонированное поверхностно-активное соединение формулы (IV), в которой R^2 означает катион щелочного металла, моно-, ди-, триалкиламмоний с 2-4 атомами углерода в каждой алкильной части или триалканопаммоний с 2-4 атомами углерода в каждой алканольной части

10 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по одному из пп 1-3, **отличающаяся** тем, что содержит неионное поверхностно-активное соединение формулы (I), в которой x и y равны 0, z означает число от 5 до 30

11 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по одному из пп 1-3, **отличающаяся** тем, что содержит неионное поверхностно-активное соединение формулы (I), в которой x означает число от 2 до 45, y означает число от 2 до 35 и z равно нулю

12 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по одному из пп 1-3, **отличающаяся** тем, что содержит неионное поверхностно-активное соединение формулы (I), в которой x означает число от 1 до 60, y равно нулю и z означает число от 1 до 60

13 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по одному из пп 1-3, **отличающаяся** тем, что содержит неионное поверхностно-активное соединение формулы (I), в которой x равно нулю, y означает число от 2 до 30, и z означает число от 2 до 40

14 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по одному из пунктов 1, 2, 4, 5, **отличающаяся** тем, что содержит фосфорилированное поверхностно-активное вещество формулы (II), в которой x и y равны нулю, z означает число от 5 до 30

15 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по одному из пунктов 1, 2, 4, 5, **отличающаяся** тем, что содержит фосфорилированное поверхностно-активное вещество формулы (II), в которой x означает число от 2 до 45, y означает число от 2 до 35 и z равно нулю

16 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по одному из пунктов 1, 2, 4, 5, **отличающаяся** тем, что содержит фос-

1-37, отличающаяся тем, что она в качестве целевых добавок содержат консерванты, антифризы, красители и/или отдушки

38 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по одному из пунктов 1-38, отличающаяся тем, что масляная фаза находится в виде мельчайших капелек, распределенных в водной фазе

40 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по п 38, отличающаяся

тем, что диаметр капелек составляет от 0,001 до 10 мкм

41 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по п 40, отличающаяся тем, что диаметр капелек составляет от 0,01 до 5 мкм

42 Свободная от органических растворителей эмульсия типа масло-в-воде по п 40, отличающаяся тем, что диаметр капелек составляет от 0,1 до 2 мкм

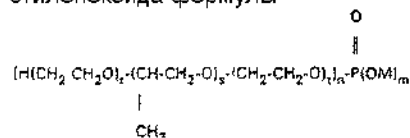
Уже известны многочисленные водные эмульсии агрохимических активных веществ. Подобные составы получают, например, тем, что в большинстве случаев нерастворимые в воде активные вещества растворяют в таком количестве органического растворителя и смешивают с таким количеством эмульгаторов и добавок, чтобы при получении составов разбавлением водой до концентраций применения образовывались достаточно стабильные эмульсии.

Из уровня техники известны эмульсии типа масло-в-воде, которые содержат фосфорилированные поверхностно-активные вещества.

В европейском патенте EP-A-0 224 846 описывается средство защиты растений на основе водных эмульсий, которые наряду с активным веществом содержат в качестве диспергатора фосфорилированный в альфа- и омега-положении этиленоксид-пропиленоксид-этиленоксид-блоксополимеризат или его соль.

Недостатком описанных эмульсий является то, что они лишь в большой степени свободны от несмешиваемых с водой органических растворителей.

Европейский патент EP-A-0 118 759 раскрывает средство защиты растений в виде водных эмульсионных концентратов, которые содержат одно или несколько жидких или растворенных активных веществ, воду и в качестве масло- и водорастворимого диспергатора от 0,5 до 20 вес % солей фосфорилированных блоксополимеризатов на основе пропиленоксида и этиленоксида формулы



где

x и y независимо друг от друга означают число между 20 и 300,

z означает число между 10 и 300,

n и m независимо друг от друга означают число 1 или 2, причем сумма n + m должна быть 3, и

M означает катион щелочного металла, эквивалент катиона щелочно-земельного металла, аммоний, алкиламмоний или алканопаммоний.

В качестве подходящих активных веществ называются лишь устойчивые к гидролизу инсектициды, гербициды и феромоны.

Патент США US-A-4 107 302 касается водных смесей инсектицидного концентрата, которые содержат активное вещество из группы сложных эфиров фосфорной и/или тиофосфорной кислоты и поверхностно-активное соединение. В качестве неионогенных поверхностно-активных соединений применяются предпочтительно этоксилированные простые алкилаллилфениловые эфиры, например, дистирилметилфенолэтоксилат с 10 этиленоксидными единицами (EO). Недостатком описанных там смесей является обязательное применение водного буферного раствора для установления значения pH в области от 3,0 до 8,5. Кроме того, рекомендуется добавка органических растворителей, таких как кетоны, простые эфиры и спирты, для смесей, в которых содержание активного вещества превышает 30 вес %.

Европейский патент EP-A-0 196 463 касается содержащих сложные эфиры фосфорной кислоты макроэмульсий, причем в качестве поверхностно-активного вещества для диспергирования активного вещества применяют водный раствор нонилфенол-пропиленоксид-этиленоксид-аддукта и/или водный раствор этиленоксид-пропиленоксид-этиленоксид-блоксополимера со средним молекулярным весом между 2000 до 8000 и значениями ГЛБ между 8 и 30. Описанные макроэмульсии обязательно содержат добавку глицерина. При использовании активного вещества, которое при комнатной температуре является твердым, применяют раствор этого вещества в ароматическом разбавителе.

Европейский патент EP-F-0 130 370 касается комбинаций средств защиты растений, которые получают смешением дисперсии активного вещества и раствора активного вещества. Полученные подобным образом комбинации средств защиты растений содержат в качестве фосфорилированных поверхностно-активных веществ, например, натриевую соль сложных моно-/диэфира фосфорной кислоты алкилполигликолевых простых эфиров с 12-18 атомами углерода в алкильной части (@ Forlanit P, фирмы Хенкель КГаА) и триэтаноламиновые соли смеси сложных моно- и диэфиров фосфорной кислоты тристирилфенол-полигликолевого простого эфира с 18 EO-единицами (@ Soprophor F1, фирмы Рон Пуленк) и в качестве сульфатированных и сульфонирированных поверхностно-активных веществ, например, натриевую соль сложного полуэфира сульфоянтарной кислоты и лигнинсульфонат на-

трия Недостатком описанных там комбинаций средств защиты растений является использование растворов активных веществ, которые имеют высокое содержание (40 - 48 вес %) органических растворителей, таких как ксилол и метилнафталин

Эмульсии типа масло-в-воде, которые содержат в качестве диспергатора неионогенные поверхностно-активные вещества, также известны из уровня техники

Европейский патент EP-A-0 289 909 включает водные стабильные эмульсии органо-фосфорных средств борьбы с вредителями, которые наряду с активным веществом содержат неионогенный блоксополимер, смешанный сополимер или смешанный блоксополимер в качестве поверхностно-активного вещества, а также обязательно мочевины, для достижения удовлетворительной стабильности фаз

Ряд других печатных работ из уровня техники касается эмульсий типа масло-в-воде, которые содержат ионные поверхностно-активные вещества на основе сульфонатов или сульфатов

Из европейского патента EP-A-062 181 известны эмульсии типа масло-в-воде, которые наряду с активным веществом содержат, по меньшей мере один, однако, вообще несколько простых алкиларилполигликолевых эфиров в смеси с ионными солями алкиларилсульфокислот

Недостатком этих эмульсий является то, что требуется смесь из неионных и ионных поверхностно-активных веществ

В европейском патенте EP-A-0 160 182 называются водные микроэмульсии, которые содержат в качестве активного вещества синтетический пиретроид и в качестве эмульгатора поверхностно-активное вещество из ряда додецилсульфонат кальция, этоксилированный сульфонат дистирил-фениламмония, и этоксилированный тристирил-фенол

Описанные там водные эмульсионные концентраты (ЭК) содержат обязательно смесь из ионных и неионных поверхностно-активных веществ

Патент США US-A-2 696 453 описывает составы для защиты растений, которые обязательно содержат смесь из неионного поверхностно-активного вещества, например, простого изооктилфенолового эфира с 10 - 11 молей ЕО (® Тритон X-100) или алкилфеноксиполиэтоксиэтанола (® Тритон X-155) и малорастворимой кальциевой или магниевой соли алкилбензолсульфокислоты. Другой недостаток этих составов для защиты растений следует усматривать в высоком содержании органических растворителей, таких как ксилол, керосин, производные нафталина, которое составляет от 26 до 70 вес %

В основе настоящего изобретения лежит задача получить составы для защиты растений в виде водных эмульсионных концентратов на основе активных веществ, в частности чувствительных к гидролизу активных веществ, из группы сложных эфиров фосфорной кислоты, сложных эфиров тиофосфорной кислоты и/или карбаматов, которые (составы) полностью свободны от органических растворителей, обладают отличной хи-

мической и физической стабильностью, в частности устойчивы к гидролизу и также стабильны при низких температурах (-10°C), а также могут отделяться или в смеси с другими жидкими составами разбавляться по желанию водой

Неожиданно было найдено, что использование определенных поверхностно-активных соединений приводит к желаемым составам для защиты растений

В случае этих поверхностно-активных соединений речь идет в частности о

А) неионных поверхностно-активных веществ нижеследующей формулы 1,

Б) фосфорилированных поверхностно-активных соединений нижеследующей формулы 2,

В) сульфатированных поверхностно-активных соединений нижеследующей формулы 3,

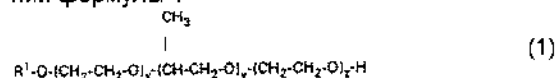
Г) сульфонированных поверхностно-активных соединений нижеследующей формулы 4

Предметом настоящего изобретения являются эмульсии типа масло-в-воде, содержащие

от 0,001 до 70 вес %, предпочтительно от 0,5 до 50 вес % по меньшей мере одного активного вещества из группы сложных эфиров фосфорной кислоты, сложных эфиров тиофосфорной кислоты и/или карбаматов,

от 0,001 до 30 вес %, предпочтительно от 0,1 до 20 вес % одного или нескольких поверхностно-активных веществ из группы

А) неионных поверхностно-активных соединений формулы 1

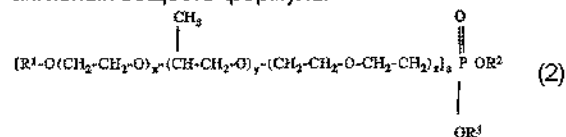


R¹ означает водород, алкил с 1-24 атомами углерода, алкенил с 2-24 атомами углерода, алкинил с 2-24 атомами углерода, циклоалкил с 5-24 атомами углерода, арил с 6-36 атомами углерода, алкарил с 6-48 атомами углерода, гетероарил с 6-36 атомами углерода или гетероалкарил с 6-48 атомами углерода,

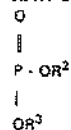
x и z независимо друг от друга означают число от 0 до 300 и

y означает число от 0 до 200, при условии, что сумма x, y и z означает число больше 0

или
Б) фосфорилированных поверхностно-активных веществ формулы



R¹ имеет указанное для формулы 1 значение или означает остаток формулы

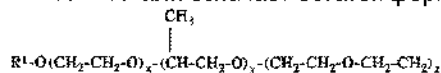


x, y и z имеют указанные для формулы 1 значения,

R² означает водород, катион щелочного металла, эквивалент иона щелочноземельного ме-

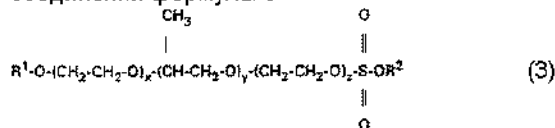
таппа, аммоний, моно-, ди- или три-алкиламмоний с 1-12 атомами углерода в алкильной части или моно-, ди- или три-алканоламмоний с 1-12 атомами углерода в алканольной части

и
 $R^3 = R^2$ или означает остаток формулы



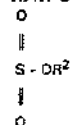
или

В) сульфатированных поверхностно-активных соединений формулы 3



где

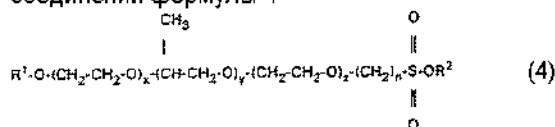
R^1 имеет указанное для формулы 1 значение или означает остаток формулы



R^2 имеет указанное для формулы 2 значение, x, y и z имеют указанные для формулы 1 значения,

или

Г) сульфонированных поверхностно-активных соединений формулы 4



где

R^1 имеет указанное для формулы 1 значение, R^2 имеет указанное для формулы II значение, x, y и z имеют указанные для формулы 1 значения,

n означает число от 1 до 3,

a также при необходимости добавки и до 100 вес % воду

Эмульсии типа масло-в-воде согласно изобретению содержат по меньшей мере одно агрохимическое активное вещество, активное вещество для борьбы с вредными организмами в домашнем хозяйстве и в секторе гигиены и/или фармакологически активное вещество из класса сложных эфиров фосфорной кислоты, сложных эфиров тиофосфорной кислоты и / или карбаматов. В качестве активных веществ предпочтительны чувствительные к гидролизу активные вещества, также могут применяться такие вещества, которые при комнатной температуре являются как жидкими, так и твердыми. Такие активные вещества известны и описаны, например, в "The Pesticide Manual" 9 изд., The British Crop Protection Council, 1991.

В данном случае под агрохимическими веществами понимают такие, которые обычно применяются при защите растений. К ним относятся, например, инсектициды, акарициды, фунгициды, нематоциды, гербициды, моллюскициды, родентициды, регуляторы роста растений, антидоты, адъюванты, удобрения и альгициды.

В качестве примеров таких веществ следует

назвать, в частности

О,О-диэтил-О-[2-изопропил-4-метилпиримидил-(6)]-тиофосфат (Диазинон),

О,О-диэтил-О-[3,5,6-трихлор-2-пиридил]тиофосфат (Хлорпиррофос),

2-(1-метилпропил)фенилметилкарбамат (БФМК),

сложный эфир О,О-диметил-S-метилкарбамоилметил-тиофосфорной кислоты (Диметоат),

сложный эфир хлор-бицикло[3 2 0]гепта-2,6-диен-6-ил-фосфорной кислоты (Гептеносфос),

сложный эфир О,О-диэтил-О-1-фенил-1Н-1,2,4-триазол-3-ил-тиофосфорной кислоты (Триазофос),

сложный эфир этил-2-диэтоксифосфинтиоилокси-5-метилпиразолил[1,5]-пиримидин-6-карбоновой кислоты (Пиразофос),

сложный эфир О,О-диэтил-О-(4-нитро-фенил)-тионо-фосфорной кислоты,

сложный эфир О,О-диметил-О-(4-нитро-фенил)-тионо-фосфорной кислоты (Фентитион),

О-этил-О-(4-метилтио-фенил)-S-пропил-дитиофосфат,

2-изопропокси-фенил-N-метилкарбамат,

2,3-дигидро-2,2-диметил-7-бензофуранил-метил-карбамат,

3,5-диметил-4-метилтиофенил-N-метил-карбамат,

О,О-диэтил-О- (3-хлор-4-метил-7-кумаринил) - тиофосфат,

сложный эфир S-[1,2-бис-(этоксикарбонил)-этил]-О,О-диметил-дитиофосфорной кислоты (Малатион),

сложный эфир О,О-диметил-О-(4-метилмеркапто-3-метил-фенил)-тионофосфорной кислоты (Фентион, Лебауцид),

амид сложного эфира О-этил-О-(2-изопропилоксикарбонил-фенил)-N-изопропилтионофосфорной кислоты

Под активными веществами для борьбы с вредителями в домашнем хозяйстве и секторе гигиены понимают в данном случае обычные мало растворимые в воде активные вещества. В качестве примеров таких активных веществ следует назвать, в частности

2-изопропокси-фенил-N-метилкарбамат,

сложный эфир О,О-диэтил-О-(4-нитро-фенил)-тионофосфорной кислоты (Этил-паратион),

сложный эфир О,О-диметил-О-(4-нитро-фенил)-тионофосфорной кислоты (Метил-паратион),

сложный эфир S-[1,2-бис-(этоксикарбонил)-этил]-О,О-диметил-дитиофосфорной кислоты,

сложный эфир О,О-диметил-О-(3-метил-4-нитро-фенил)-тионофосфорной кислоты (Сумитион, Фолитион),

сложный эфир О,О-диметил-О-(4-метилмеркапто-3-метил-фенил)-тионофосфорной кислоты (Лебауцид, Фентион)

Под фармакологически активными веществами понимают в данном случае предпочтительно применяемые в области ветеринарии и медицины, слабо растворимые в воде вещества. В качестве примера таких веществ следует назвать сложный

эфир хлор-бицикло[3 2 0]-гепта-2,6-диен-6-ил-фосфорной кислоты (Гептенофос)

Составы согласно изобретению содержат, по меньшей мере, одно поверхностно-активное соединение формулы 1, 2, 3 или 4

В поверхностно-активных соединениях формулы 1 R^1 означает предпочтительно водород, алкил с 10-18 атомами углерода, алкенил с 2-18 атомами углерода, циклоалкил с 6-20 атомами углерода, арил с 6-18 атомами углерода, трижды замещенный алкилом с 1-12 атомами углерода, фенил, в частности, алкилфенил с 1-12 атомами углерода в алкильной части, моно-, ди- или тристирилфенил, трибутилфенил

Остатки R^1 , если они не означают водород, могут иметь подходящие заместители, например, атомы галоида, алкоксигруппу, гидроксигруппу, нитрогруппу, аминогруппу и / или сложноэфирную карбоксильную группу

Обозначения x , y и z указывают соответствующие молярные числа единиц этиленоксида или пропиленоксида

Для обозначений x , y и z являются предпочтительными следующие области

x и y равны нулю, z означает число от 5 до 30,

x означает число от 2 до 45, y - число от 2 до 35 и z равно нулю,

y равно нулю, x и z независимо друг от друга означают число от 1 до 60,

x равно нулю, y означает число от 2 до 30 и z означает число от 2 до 40

Другими предпочтительными областями являются

x , y и z независимо друг от друга означают числа от 1 до 120, от 1 до 80 и от 1 до 30

Особенно предпочтительными являются поверхностно-активные соединения формулы 1, в которых

R^1 означает моно-, ди- или тристирилфенил,

x означает число от 8 до 40,

y означает число от 0 до 25 и

z означает число от 0 до 40

Предпочтительные соединения формулы один существуют под обозначением @Эмульсоген 3510, HOE S 2436 и HOE S 1816 (продукты фирмы Хехст АГ, ДЕ)

Поверхностно-активные вещества формулы 1 получают простым способом

Поверхностно-активные вещества формулы 1, где R^1 означает водород, получают по описанному в патенте ФРГ DE-C-3 542 411 способу Поверхностно-активные вещества формулы 1, где R^1 не равен водороду, получают алкоксилацией соответствующих спиртов формулы R^1 -ОН описанным в патенте ФРГ DE-C-3 542 441 способом

В поверхностно-активных соединениях формулы 2 R^1 означает предпочтительно алкил с 10-18 атомами углерода, алкенил с 2-18 атомами углерода, арил с 6-20 атомами углерода, алкилфенил с 1-12 атомами углерода в алкильной части, моно-, ди- или тристирилфенил или остаток формулы

O

||

R - OR²

|

OR³

причем R^2 и R^3 независимо друг от друга означают катион щелочного металла, моно-, ди- или триалкиламмоний с 2-4 атомами углерода в алкильной части или триалканоламмоний с 2-4 атомами углерода в алканольной части

Остатки R^2 и R^3 предпочтительно являются катионом щелочного металла, моно-, ди- или триалкиламмонием с 2-4 атомами углерода в алкильной части или триалканоламмонием с 2-4 атомами углерода в алканольной части

Обозначения x , y и z находятся в указанных для формулы 1 предпочтительных областях

Особенно предпочтительными являются соли щелочного металла или триалканоламмония с 2-4 атомами углерода в алканольной части

Предпочтительные поверхностно-активные вещества формулы 2 существуют под обозначениями HOE S 3475, HOE S 3475-1, HOE S 3475-2 (продукты фирмы Хехст АГ, ДЕ)

Поверхностно-активные вещества формулы 2 получают простым способом

Поверхностно-активные вещества формулы 2, где R^1 означает водород, получают по описанному в патенте ФРГ DE-C-3 542 411 способу Поверхностно-активные вещества формулы 2, где R^1 не равен водороду, получают алкоксилацией соответствующих спиртов формулы R^1 -ОН до соответствующих неионных блоксополимеров, которые превращают последующим фосфорилированием по патенту ФРГ DE-C-3 542 441 до поверхностно-активных соединений формулы 2

В поверхностно-активных соединениях формулы 3 R^1 означает предпочтительно алкил с 1-18 атомами углерода, алкенил с 2-18 атомами углерода, циклоалкил с 6-20 атомами углерода, алкилфенил с 1-18 атомами углерода в алкильной части, в частности 1-фенилэтил, или алкенилфенил с 2-18 атомами углерода в алкенильной части, в частности стирол, или остаток формулы

O

||

S - OR²

||

O

причем R^2 означает катион щелочного металла, моно-, ди-, триалкиламмоний с 1-12 атомами углерода в алкильной части или триалканоламмоний с 1-12 атомами углерода в алканольной части

R^2 означает предпочтительно катион щелочного металла, моно-, ди-, триалкиламмоний с 1-12 атомами углерода в алкильной части или триалканоламмоний с 1-12 атомами углерода в алканольной части

R^2 означает особенно предпочтительно катион щелочного металла, моно-, ди-, триалкиламмоний с 2-4 атомами углерода в алкильной части или триалканоламмоний с 2-4 атомами углерода в

алканольной части

Обозначения x , y и z находятся в указанных для формулы 1 предпочтительных областях

Особенно предпочтительными поверхностно-активными соединениями являются калиевые, натриевые и триэтиламмониевые соли сульфата 2,4,6-бис-(1-фенилэтил)-фенил-полигликолевого простого эфира с 20 EO (среднее значение)

Подходящими поверхностно-активными соединениями формулы 3 являются следующие продукты

® Гепарол LRO, ® Хостафат BV конц и ® Сапогенат ВК конц (фирмы Хехст АГ, ДЕ)

Получение поверхностно-активных соединений формулы 3 происходит аналогично описанным выше способам Сульфатированием неионогенных блоксополимеров, соответствующих формуле 1, получают поверхностно-активные вещества согласно изобретению (см K Kosseig и H Stache, "Die Tenside", изд Hauser, 1993, стр 130)

В поверхностно-активных соединениях формулы 4 R^1 означает предпочтительно алкил с 1-18 атомами углерода, алкенил с 2-18 атомами углерода, циклоалкил с 6-20 атомами углерода, алкилфенил с 1-18 атомами углерода в алкильной части, в частности 1-фенилэтил, или алкенилфенил с 2-18 атомами углерода в алкенильной части, в частности стирил

R^2 означает предпочтительно катион щелочного металла, моно-, ди-, триалкиламмоний с 2-4 атомами углерода в алкильной части или триалканоламмоний с 2-4 атомами углерода в алканольной части

Обозначения x , y и z находятся в указанных для формулы 1 предпочтительных областях, n означает предпочтительно число 2

Получение поверхностно-активных соединений формулы 4 происходит аналогично описанным выше способом Взаимодействием неионогенных блоксополимеров формулы 1 с тионилхлоридом получают соответствующее хлорсоединение и последующим взаимодействием с сульфатом натрия получают поверхностно-активные вещества формулы 4 (см Р К К Hodgson, N J Stewart, E J Tinley, "Алкилфенилэтоксизтансульфонаты", Tenside Detergents 23 (1986), 4, стр 175 - 177)

Эмульсии типа масло-в-воде согласно изобретению содержат воду в виде непрерывной фазы В случае концентрированных эмульсий доля воды относительно низка, в то время как эмульсии в разбавленном состоянии содержат большие количества воды Масляная фаза (дисперсная фаза) находится в виде мельчайших капелек, распределенных в водной фазе, причем размер частиц может варьироваться внутри определенного интервала Диаметр частичек составляет в общем от 0,001 до 10 мкм, предпочтительно от 0,01 до 5 мкм, в частности от 0,1 до 2 мкм

Предпочтительно эти эмульсии типа масло-в-

воде не содержат органический растворитель Они имеют поэтому высокую точку воспламенения и едва горят Также они почти не имеют запаха и в общем обладают незначительной токсичностью или фитотоксичностью

В качестве добавок, которые могут содержаться в предложенных эмульсиях типа масло-в-воде, могут применяться консерванты, стабилизаторы охлаждения, красители и отдушки

В качестве примеров консерванта следует назвать 2-гидроксибифенил, сорбиновую кислоту, п-гидроксibenзальдегид, сложный метиловый эфир п-гидроксibenзойной кислоты, бензальдегид, бензойную кислоту, сложный пропиловый эфир п-гидроксibenзойной кислоты и п-нитрофенол Содержание консерванта в эмульсии составляет от 0,01 до 1 вес %

В качестве стабилизаторов охлаждения применяются гликоль, глицерин, полиэтиленгликоль, сахар и соли, такие как сульфат аммония и олеат натрия, причем эмульсии обычно могут иметь состав от 1 до 10 вес %

В качестве примеров красителей следует привести азокрасители и фталоцианиновые красители В качестве отдушек могут применяться парфюмерные масла

Подходящий способ получения таких эмульсий типа масло-в-воде описан, например, в заявке на европейский патент EP-B-0 130 370 Принципиально, однако, обе фазы могут быть приведены в желательное состояние перемешиванием

Эмульсии типа масло-в-воде отличаются тем, что они являются стабильными при условиях, существующих на практике При длительном хранении эти эмульсии остаются как при высоких температурах (50°C), так и при низких температурах (-5°C, -10°C) неизменными в отношении их физической стабильности и содержания активного вещества Дальнейшее преимущество состоит в том, что твердые или жидкие активные вещества равномерно хорошо эмульгируются при комнатной температуре Обязательное добавление глицерина, а также органических растворителей, в частности при использовании твердых активных веществ (см EP-A-0 196 463) не является необходимым

Предложенные согласно изобретению эмульсии типа масло-в-воде могут наноситься как в готовом виде, так и после предварительного разбавления При применении руководствуются концентрацией эмульсии масло-в-воде и соответствующим видом применения Применение эмульсии происходит обычными методами, например, опрыскиванием, распылением или поливом

Приведенные в приложенных таблицах примеры составов подтверждают их широкую применимость

EO означает этиленоксид, PO означает пропиленоксид

Составы для защиты растений с поверхностно-активными веществами формулы I

	R	x	y	z
поверхностно-активное вещество A1	тристирилфенил	20	0	0
поверхностно-активное вещество A2	водород	66	38	66
поверхностно-активное вещество A3	водород	15	52	15
поверхностно-активное вещество A4	n-C ₆ H ₅	2	23	40
поверхностно-активное вещество A5	трибутилфенил	11	0	0
поверхностно-активное вещество A6	нонилфенил	15	0	0
поверхностно-активное вещество A7	C ₆ -C ₂₃ -алкил	10	0	0

В таблице 1 показаны эмульсии согласно изобретению типа масло-в-воде, которые спустя по

меньшей мере месяц хранения, являются стабильными (температура 25°C или 50°C)

Таблица 1

Пример, данные в вес.%, вода до 100 вес.%

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A10
поверхностно-активное вещество A1	7	10	10								
поверхностно-активное вещество A2				7	7	7					
поверхностно-активное вещество A3							7				
поверхностно-активное вещество A4									7		
поверхностно-активное вещество A5								7			
поверхностно-активное вещество A6										7	
поверхностно-активное вещество A7											7
Калцан S, 2%-ный водный	7	7	15	10	12	5	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3
Противовспенивающая эмульсия SE2				1	1						
малатион 95-96%	42	42	42	42	42		42	42	42	42	42
этилпаратион 98%						51					

Составы для защиты растений с поверхностно-активными веществами формулы
II

	R ¹	x	y	z	R ²	R ³
Поверхностно-активное вещество B1	$R-(O)-OR^2$ OR^3	66	38	66	H	TEA ¹
Поверхностно-активное вещество B2	$P(O)-OR^2$ OR^3	15	52	15	H	TEA
Пов.-акт. в-во B3	$H-C_4H_9$	2	23	40	H	TEA
Поверхностно-активное вещество B4	три-втор-бутилфенил	11	0	0	H	TEA
Пов.-акт. в-во B5	C_{16} алкил	10	0	0	H	TEA

TEA = триэтаноламин

Таблица II показывает предложенные в изобретении эмульсии типа масло-в-воде, которые спустя по меньшей мере месяц хранения оставались стабильные (температура хранения 25°C-50°C)

Таблица II

Пример, данные в вес %, вода до 100 вес %

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11	B12	B13
Поверхностно-активное вещество B1	7	7	7	8	7								
Поверхностно-активное вещество B2						7	7	7	7				
Поверхностно-активное вещество B3											7		
Поверхностно-активное вещество B4												7	
Поверхностно-активное вещество B5													7
Натриевая щелочь 10% водная	15	15	15	17	15					17			
Триэтиламин						107	107	107	107		28	245	26
Келлан S 2%-ный водный	8	5	13		4	13,3			23,3	8	14	13,3	13,3
Противовспенивающая эмульсия SE2 SE 57	1	1	1	1	1								
Малатион 95-96%			42			42	42	42	42		42	42	42
Этилпаратион 99%	51	51								51			
Диазинон 95%				52,6									
Фенитротрион					52,1								

Составы для защиты растений с поверхностно-активными веществами формул III и IV:

Поверхностно-активное вещество В1	тристирилфенолпростойполигликолевый эфирсульфат (около 20 EO), TEA-соль,
Поверхностно-активное вещество В2	трибутилфенолпростойполигликолевый эфирсульфат (около 8 EO), натриевая соль,
Поверхностно-активное вещество В3	лаурил-дигликоль-простой эфирсульфат натриевая соль,
Поверхностно-активное вещество Г1	тристирилфенолпростойполигликолевый эфирсульфонат (около 20 EO), TEA-соль,

Таблица III показывает предложенные согласно изобретению эмульсии типа масло-в-воде, которые спустя по меньшей мере месяц хранения оставались стабильные при 25°C и большей частью также и при 50°C.

Таблица III Пример; данные в вес.%, вода до 100 вес.%

	В1	В2	В3	В4	В5	В6	Г1
поверхностно-активное вещество В1	7	7					
поверхностно-активное вещество В2			7	7			
поверхностно-активное вещество В3					7	7	
поверхностно-активное вещество Г1							5
Келцан S, 2%-ный водный	13	13	13	10	13	10	13
Противовспенивающая эмульсия SE2	1	1					
малатион 95-96%	42		42		42		42
этилпаратион 98%		51		51		51	