



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2002120287/15, 16.12.2000**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.12.2000(30) Конвенционный приоритет:
28.12.1999 (пп.1-8) DE 19963381.9(43) Дата публикации заявки: **20.04.2004**(45) Опубликовано: **10.09.2008 Бюл. № 25**(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **EP 0328217 A1 16.08.1989. DE 2914164
A1 25.10.1979. FR 2433908 A1 12.03.1980.**(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
29.07.2002(86) Заявка РСТ:
EP 00/12836 (16.12.2000)(87) Публикация РСТ:
WO 01/47356 (05.07.2001)

Адрес для переписки:
**103064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР
Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин,
Сапельников и партнеры", В.П.Квашнину**

(72) Автор(ы):
**ВЮРТЦ Йохен (DE),
ШНАБЕЛЬ Герхард (DE),
ФРИШ Герхард (DE)**(73) Патентообладатель(и):
АВЕНТИС КРОПСАЙЕНС ГМБХ (DE)**(54) СИСТЕМЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО/РАСТВОРИТЕЛЬ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к сельскому хозяйству. Жидкая композиция активного вещества с гербицидной активностью, содержащая: (а) от 1 до 50 мас.% одного или нескольких нерастворимых в воде или растворимых в воде до 10 г/л гербицидно активных веществ, выбранных из группы, включающей бискарбаматы, сульфонаты, триазины, феноксифеноксипропионаты, гетероарилоксифеноксипропионаты и сульфониламочевины; (б) от 5 до 80%-масс. системы поверхностно-активное вещество/растворитель, которая содержит: α) одно или несколько поверхностно-активных веществ на неароматической основе и β) в качестве растворителя один или несколько

нерастворимых в воде или растворимых в воде до 10 г/л триэфиров фосфорной кислоты со спиртами из группы, состоящей из: 1) одноатомных спиртов с 5-22 атомами углерода; 2) диолов или полиолов; 3) арил-, алкиларил-, поли(алкиларил)- и поли(аралкиларил)-арилспиртов; 4) алкоксилированных спиртов, которые получают при взаимодействии ранее указанных в 1), 2) или 3) спиртов с алкиленоксидами; 5) алкоксилированных спиртов, которые получают при взаимодействии одноатомных спиртов с 1-4 атомами углерода и алкиленоксидов, причем сумма всех компонентов а) и б) составляет 100%. Способ получения композиции включает смешивание всех ингредиентов. Изобретение позволяет повысить экологичность композиции. 2 н. и 6 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2002120287/15, 16.12.2000**(24) Effective date for property rights: **16.12.2000**(30) Priority:
28.12.1999 (cl.1-8) DE 19963381.9(43) Application published: **20.04.2004**(45) Date of publication: **10.09.2008 Bull. 25**(85) Commencement of national phase: **29.07.2002**(86) PCT application:
EP 00/12836 (16.12.2000)(87) PCT publication:
WO 01/47356 (05.07.2001)Mail address:
**103064, Moskva, ul. Kazakova,16, NIIR
Kantsel'jarija "Patentnye poverennye Kvashnin,
Sapel'nikov i partnery", V.P.Kvashninu**(72) Inventor(s):
**VJuRTTs Jokhen (DE),
ShNABEL' Gerkhard (DE),
FRISh Gerkhard (DE)**(73) Proprietor(s):
AVENTIS KROPSAJENS GMBKh (DE)(54) **SYSTEM OF SURFACE-ACTIVE AGENT/SOLVENT**

(57) Abstract:

FIELD: agriculture.

SUBSTANCE: liquid composition of an active substance with herbicidal activity, containing (a) from 1 up to 50%-mass of one or several insoluble in water or soluble in water up to 10 g/l herbicidal active substances selected from the groups, including biscarbamates, sulfonates, triazines, phenoxyphenoxypropionates, heteroaryloxyphenoxypropionates and sulfonylurea, (b) from 5 up to 80%-mass of the system of surface-active agents/solvent which contains α) one or several surface-active substances on a non-aromatic base and β) as the solvent of one or the several insoluble in water or soluble in water up to 10 g/l triethers of phosphoric acid with

alcohols from the group, which consists of 1) of mono-atomic alcohols from 5-22 atoms of carbon, 2) diols or polyols, 3) aryl-, alkylaryl-, poly(alkyl)aryl- and poly(aralkyl)-arylalcohols, 4) alkoxyated alcohols, which are obtained at interaction of the earlier specified in 1), 2) or 3) alcohols with alkylene oxides, and 5) alkoxyated alcohols, which are obtained at the interaction of mono-atomic alcohols with 1-4 atoms of carbon and alkylene oxides, and the sum of all components a) and b) makes 100%. The method of obtaining the composition includes mixing all components.

EFFECT: increase of ecological compatibility of the composition.

8 cl, 2 tbl

Изобретение относится к области комбинаций из поверхностно-активных веществ и растворителей (системам поверхностно-активное вещество/растворитель) для жидких композиций активных веществ (также называемых жидкими рецептурами), в особенности, агрохимически активных веществ. При этом изобретение относится, предпочтительно, к системам поверхностно-активное вещество/растворитель для однофазных композиций одного или нескольких агрохимически активных веществ, причем, по меньшей мере, одно активное вещество, преимущественно, каждое активное вещество, плохо растворимо в воде. В особенности изобретение относится к эмульгируемым концентратам (англ.: "Emulsifiable concentrates", ЭК) на основе органического растворителя и агрохимически активных веществ различной полярности. Также возможны композиции в форме эмульсий или суспендируемых концентратов на органической основе, предпочтительно, эмульгируемых концентратов, которые содержат одно или несколько агрохимически активных веществ из группы гербицидов, инсектицидов, фунгицидов, акарицидов, моллюскицидов, родентицидов и/или средств для предохранения древесины. При этом предпочтительны, в частности, свекловичные гербициды, такие как десмедифам, фенмедифам, этофумесат, метамитрон и гербициды сходного типа по физическим свойствам и техническому применению, например гербициды ряда феноксифеноксипропионатов или гетероарилоксифеноксипропионатов.

Обычно активные вещества не используют в виде чистых веществ, а в зависимости от сферы использования и желательных физических свойств используемой формы в комбинации с определенными вспомогательными веществами, то есть «в композиции». Часто подобные композиции вместо отдельных активных веществ содержат комбинации различных активных веществ, чтобы использовать совместно качества отдельных активных веществ при применении, или также потому, что отдельные активные вещества в сочетании обладают синергизмом, то есть дают в итоге супераддитивное усиление действия.

Независимо от типа композиции, а также от того, содержат ли композиции одно или несколько активных веществ, стремятся, в особенности, в области сельского хозяйства достигать, по возможности, высокой концентрации активного вещества («загрузки») соответствующей композиции, так как высокая концентрация активных веществ содействует понижению объема и, следовательно, экономии материала в сфере используемых вспомогательных веществ, а также, в результате, вызывает экономию в сфере упаковки и тары. Поэтому принципиальный интерес вызывают высоко концентрированные стабильные композиции и сложные композиции с вспомогательными веществами, удовлетворяющими требованиям охраны окружающей среды.

В принципе можно делать композиции активных веществ различными способами, в зависимости от того, какие надо получить биологические и/или физико-химические параметры. Обычно для этого рассматривают в качестве возможных композиций, например: смачивающийся порошок (СП), эмульсии масло в воде (м/в) или вода в масле (в/м), суспензии (СК), суспензии (СЭ), эмульгируемые концентраты (ЭК), или также грануляты для внесения в почву или распыления, или диспергируемые в воде грануляты (ВГ). Указанные типы композиций, в принципе, известны и описаны, например, в: Winkacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C.Hauser-Verlag, München, 4. Auflage 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel-Dekker N.Y., 1973; K.Martens, "Spray Drying Handbook". 3rd Ed., 1979, G.Goodwin Ltd. London.

Жидкие композиции гербицидов уже известны. Так, например, в международной заявке WO-A-85/01286 описываются жидкие композиции, которые содержат фенмедифам и/или метамитрон. В качестве растворителя для описанных жидких композиций указаны в этой связи сложные эфиры полиолов, простые эфиры, кетоны, не растворимые в воде спирты, (поли)гликоли и масла растительные, однако также упоминают масла минерального происхождения, а в качестве подходящих эмульгаторов указаны не только обычно неионогенные, но также и амфолитные, катионные или анионные поверхностно-активные вещества.

В качестве альтернативы рассматриваются в качестве растворяющей основы эмульгируемых концентратов для вышеуказанных активных веществ, в частности, содержащие воду суспендируемые концентраты (СК) или суспензии (СЭ). Подобные композиции описаны, например, в европейской заявке EP-A 0514769, международной заявке WO-A-95/23505, европейской заявке EP-A-0637910 и международной заявке WO-A-92/09195.

Во французских заявках на патент FR-A-2597720, FR-A-2599593, а также в FR-A-904874 описаны эмульгируемые концентраты, которые содержат - в отличие от выше цитированных работ - в сочетании с, по меньшей мере, одним гербицидом бискарбаматного типа, в особенности, фенмедифамом или десмедифамом, комбинацию растворителя из трибутилфосфата и смешивающегося с водой растворителя, такого как, в особенности, N-метилпирролидон (N-МП).

Далее в европейской заявке EP-A-328217 описываются эмульгируемые концентраты, которые содержат этофумесат и в качестве растворителя трибутилфосфат. Нежелательным при последнем типе композиции является использование трибутилфосфата, поскольку он считается опасным химикатом (см., например, Chemikaliengesetz). Вследствие этого, хотя использование трибутилфосфата не является невозможным или запрещенным, тем не менее, его использование связано, как правило, с ограничениями или вообще проблематично.

Также известно, что биологическая активность некоторых пестицидных активных веществ в некоторых случаях может быть повышена низкомолекулярными органическими соединениями. К таким соединениям относят в соответствии с Бельгийской заявкой на патент BE-A-597284 сложные эфиры или полуэфиры на основе ортофосфорной кислоты и спиртов на основе алкилов, арилов, алкилариллов, циклоалкилов и/или гетероциклов для усиления действия гербицидов, например гербицидов - производных фенилмочевины, таких как монурон, азоленов, таких как амитрол, триазинов, таких как симазин, и производных пропионовой кислоты, таких как далапон. При этом в качестве вспомогательных средств используют специфические описанные сложные эфиры фосфорных кислот, лишь относительно неполярные или полностью растворимые в воде эфиры фосфорных кислот, которые не подходят для производства эмульгируемых концентратов.

В заявке Германии DE-A-2914164 описано синергетическое действие, которое встречается в случае гербицидов с десиккативным действием на культурные растения, то есть, например, гербицидов из группы фенилмочевины (например, метоксурон, диурон) или триазинов (например, атразин, симазин), когда их комбинируют со средствами на основе фосфора, как это используют в металлургической промышленности при извлечении металлов или в случае пластификаторов для полимеров. Из литературы однозначно следует, что эти средства на основе фосфора, которые, например, могут использоваться в металлургической промышленности для извлечения металлов или в качестве пластификаторов в полимерах, здесь используют в качестве активных субстанций, а не в качестве растворителя. Другими словами, это означает, что в этих публикациях имеют дело с производными фосфорных кислот как с активными субстанциями, а не с растворителями или носителями для агрохимически активных веществ в обычном понимании этих терминов. Также в японской патентной публикации JA 29878/69 указано, что, например, трибутоксипропилфосфат (ТБЭФ) используют в качестве активной субстанции, а не в качестве растворителя.

Неожиданно обнаружили, что определенные системы поверхностно-активное вещество-растворитель специфическим образом подходят для получения жидких композиций, таких как органические дисперсии, суспензии, эмульсии на основе в/м или м/в, и особенно, эмульгируемые концентраты, и соответствующих полученных из них водных растворов для опрыскивания.

Настоящее изобретение относится к так называемым системам поверхностно-активное вещество/растворитель для жидких композиций (составов), содержащим:

α) одно или несколько поверхностно-активных веществ на неароматической основе и
 β) в качестве растворителя один или несколько не растворимых в воде или растворимых в воде до 10 г/л, преимущественно, до 5 г/л, в особенности, до 2 г/л триэфиров фосфорной кислоты со спиртами, преимущественно, из группы, состоящей из

1) одноатомных спиртов с 5-22 атомами углерода, например, н-, изо- или неопентанол, н-гексанол, н-октанол, 2-этилгексанол;

2) диолов или полиолов, таких как этиленгликоль, пропиленгликоль или глицерин;

3) арил-, алкиларил- поли(алкил)арил- и поли(аралкил)арилспиртов, например фенол и/или крезол, октилфенол, нонилфенол, триизобутилфенол, тристирилфенол;

4) алкоксилированных спиртов, которые получают взаимодействием спиртов, ранее указанных в 1), 2) или 3), с алкиленоксидами, преимущественно, алкиленоксидами с 1-4 атомами углерода; и

5) алкоксилированных спиртов, которые получают взаимодействием одноатомных спиртов с 1-4 атомами углерода и алкиленоксидов, преимущественно, алкиленоксидов с 1-4 атомами углерода.

(= система поверхностно-активное вещество/растворитель в соответствии с изобретением).

Объектом изобретения являются также жидкие композиции активного вещества, в особенности, жидкие агрохимические, например жидкие композиции активного вещества гербицидов, содержащие:

(а) одно или несколько не растворимых в воде или растворимых в воде до 10 г/л активных веществ, в особенности, агрохимических, например активных веществ гербицидов,

(b) систему поверхностно-активное вещество/растворитель в соответствии с изобретением (= смесь компонентов (b)),

(с) при необходимости, другой органический растворитель и

(d) при необходимости, обычные вспомогательные вещества и добавки, такие как другие поверхностно-активные вещества, полимеры, удобрения, отдушки, вещества, предотвращающие улетучивание, загустители, красящие вещества, антифризы и/или консерванты и

(е) при необходимости, воду.

Содержащиеся в системах поверхностно-активное вещество/растворитель в соответствии с изобретением поверхностно-активные вещества α) на неароматической основе, например на основе гетероциклических соединений, олефинов, алифатических соединений или циклоалифатических соединений, являются, например, поверхностно-активными, замещенными одной или несколькими алкильными группами и в последующем модифицированными, например алкоксилированием, соединениями пиридина, пиримидина, триазины, пиррола, пирролидина, фурана, тиафена, бензоксазола, бензтиазола и триазола, которые растворимы в фазе растворителя и являются пригодными для этой цели, эти поверхностно-активные вещества - вместе с растворенным в них активным веществом - эмульгируют при разбавлении водой (для раствора для опрыскивания).

Примеры подобных поверхностно-активных веществ α) приводятся далее, где обозначены ЭО = звенья этиленоксида, ПО = звенья пропиленоксида и БО = звенья бутиленоксида:

α .1) Жирные спирты с 10-24 атомами углерода с 0-60 ЭО, и/или 0-20 ПО, и/или 0-15 БО в любой последовательности. Конечные гидроксильные группы этих соединений могут быть замещены концевыми группами алкильного, циклоалкильного или ацильного остатка с 1-24 атомами углерода. Примерами подобных соединений являются:

Genapol®C-, L-, O-, T-, UD-, UDD-, X- - фирменные марки от Clariant. Plurafac®- и Lutensol®A-, AT-, ON-, TO- - фирменные марки от BASF, Marlipal®24- и O13-фирменные марки от Condea, Dehypon® - фирменные марки от Henkel, Ethylan® - фирменные марки от Akzo-Nobel, такие как Ethylan CD 120;

α.2) Анионные производные описанных под α.1) продуктов в форме простых эфиркарбоксилатов, сульфонов, сульфатов и фосфатов и их неорганических (например, со щелочными и щелочно-земельными металлами) и органических солей (например, на основе аминов или алканоламинов), такие как Genapol®LRO, Sandopan® - фирменные марки, Hostaphat/Hordaphos® - фирменные марки от Clariant.

Сополимеры, состоящие из звеньев ЭО, ПО и/или БО, как например, блок-сополимеры, такие как Pluronic® - фирменные марки от BASF и Synperonic® - фирменные марки от Uniqema с молекулярной массой от 400 до 10⁸.

Аддукты алкиленоксидов со спиртами с 1-9 атомами углерода, такие как Atlox®5000 от Uniqema или Hoe®-S3510 от Clariant.

Анионные производные описанных под α.3) и α.4) продуктов в форме простых эфиркарбоксилатов, сульфонов, сульфатов и фосфатов и их неорганических (например, со щелочными и щелочно-земельными металлами) и органических солей (например, на основе аминов или алканоламинов);

α.3) Алкоксилаты жирных кислот и триглицеридов, такие как Serdox®NOG - фирменные марки от Condea или Emulsogen® - фирменные марки от Clariant, соли алифатических, циклоалифатических и ненасыщенных карбоновых кислот и поликарбоновых кислот, а также сложных эфиров альфа-сульфированных жирных кислот, таких, какие доступны от Henkel;

α.4) Алкоксилаты амидов жирных кислот, такие как Comperlan® - фирменные марки от Henkel или Amam® - фирменные марки от Rhodia.

Аддукты алкиленоксидов с алкиндиолами, такие как Surlynol® - фирменные марки от Air Products. Производные сахаров, такие как amino- и амидосахара от Clariant, глюцитол от Clariant, алкилполигликозиды в форме APG® - фирменные марки от Henkel или такие, как сложные эфиры сорбитола в форме Span® или Tween® - фирменные марки от Uniqema или сложные эфиры циклодекстрина, или его простые эфиры от Wacker;

α.5) Поверхностно-активные производные целлюлозы и альгинатов, пектина и кизельгура, такие как Tylose® - фирменные марки от Clariant, Manutex® - фирменные марки от Keico и производные кизельгура от Cesalpina.

Аддукты алкиленоксидов на основе полиолов, такие как Polyglykol® - фирменные марки от Clariant;

Поверхностно-активные полиглицериды и их производные от Clariant;

α.6) Сульфосукцинаты, алкилсульфонаты, сульфонаты парафинов и олефинов, такие как Netzer IS®, Hoe®S1728, Hostapur®OS, Hostapur®SAS от Clariant, Triton®GR7ME и GR5 от Union Carbide, Empimin® - фирменные марки от Albright und Wilson, Marion®-PS65 от Condea;

α.7) Сульфосукцинаматы, такие как Aerosol® - фирменные марки от Cytec или Empimin® - фирменные марки от Albright und Wilson;

α.8) Аддукты алкиленоксидов и жирных аминов, четвертичные соединения аммония с 8-22 атомами углерода, как, например, Genamin®C, L, O, T - фирменные марки от Clariant;

α.9) Поверхностно-активные, цвиттер-ионные соединения, такие как тауриды, бетаины и сульфобетаины в форме Tegotain® - фирменные марки от Goldschmidt, Hostapon®T и Arkoron®T - фирменные марки от Clariant;

α.10) Поверхностно-активные соединения на основе силоксанов или силанов, такие как Tegopren® - фирменные марки от Goldschmidt и SE® - фирменные марки от Wacker, а также Bevaloid®, Rhodorsil® и Silco-lapse® - фирменные марки от Rhodia (Dow Corning, Reliance, GE, Bayer);

α.11) Пер- или полифторированные поверхностно-активные соединения, такие как Fluowet® - фирменные марки от Clariant, Bayowet® - фирменные марки от Bayer, Zonyl® - фирменные марки от DuPont и продукты этого вида от Daikin и Asahi Glass.

α.12) Поверхностно-активные сульфонамиды, например, от Bayer;

α.13) Поверхностно-активные производные полиакрилатов и полиметакрилатов, такие

как Sokalan® - фирменные марки от BASF;

α.14) Поверхностно-активные полиамиды, такие как модифицированный желатин или производные полиаспарагиновой кислоты от Bayeg и их производные;

5 α.15) Поверхностно-активные поливинильные соединения, такие как модифицированный поливинилпирролидон, такой как Luviskol® - фирменные марки от BASF и Agrimer® - фирменные марки от ISP или модифицированные поливинилацетаты, такие как Mowilith® - фирменные марки от Clariant или модифицированные поливинилбутираты, такие как Lutonal® - фирменные марки от BASF, Vinnapas® и Pioloform® - фирменные марки от Wacker, или модифицированные поливиниловые спирты, такие как Mowiol® - фирменные
10 марки от Clariant;

α.16) Поверхностно-активные полимеры на основе малеинового ангидрида и/или продуктов превращения малеинового ангидрида, а также сополимеры, содержащие малеиновый ангидрид и/или продукты превращения малеинового ангидрида, такие как Agrimer®-VEMA - фирменные марки от ISP;

15 α.17) Поверхностно-активные производные озокерита, полиэтиленового и полипропиленового восков, такие как воски Hoechst® или Licowet® - фирменные марки от Clariant;

α.18) Поверхностно-активные фосфонаты и фосфинаты, такие как Fluowet®-PL от Clariant;

20 α.19) Поли- или пергалогенированные поверхностно-активные вещества, такие как, например, Emulsogen®-1557 от Clariant.

Компонентом растворителя [компонент (β)] системы поверхностно-активное
25 вещество/растворитель в соответствии с изобретением являются не растворимые в воде или растворимые в воде максимально до 10 г/л, полностью замещенные, неомыленные сложные эфиры, то есть триэфиры фосфорной кислоты, в особенности, ортофосфорной кислоты со спиртами. Особенно предпочтительными являются в качестве компонента (β) соединения, которые содержат звенья алкиленоксидов, например звенья алкиленоксидов с 1-4 атомами углерода, например, три(бутоксипропил)фосфат (ТБЭФ). В качестве звеньев алкиленоксидов предпочтительны звенья алкиленоксидов с 1-4 атомами углерода,
30 например звенья этиленоксида, пропиленоксида и/или бутиленоксида, в особенности, звенья пропиленоксида и/или этиленоксида, которые, предпочтительно, находятся в спиртовом компоненте эфиров фосфорных кислот. Предпочтительные компоненты (β) имеют 1-4 звена алкиленоксидов, преимущественно, 1-4 звена алкиленоксидов с 1-4 атомами углерода на звено спирта. Молекулярная масса компонента (β) составляет,
35 преимущественно, менее 1000. Соединения компонента (β) имеют, преимущественно, общий признак, что они не образуют в водном растворе никаких, - например, по данным рассеяния света или по другим методам определения - мицеллярных агрегатов. Это
40 отграничивает их дополнительно от поверхностно-активных сложных эфиров фосфорной кислоты.

Подходящими компонентами (β) являются, например, сложные триэфиры формально трижды замещенной спиртами фосфорной кислоты, такой как ортофосфорная кислота, и оксалкаты формально однократно и/или дважды замещенной спиртами фосфорной кислоты, такой как ортофосфорная кислота. В качестве компонента (β) при этом
45 пригодны, например, не растворимые в воде или растворимые в воде максимально до 10 г/л сложные триэфиры фосфорной кислоты со спиртами из группы, состоящей из

1) одноатомных алифатических спиртов с 5-22 атомами углерода, например, n-, изо- или неопентанола, n-гексанола, n-октанола, 2-этилгексанола,

2) диолов или полиолов, таких как этиленгликоль, пропиленгликоль или глицерин,

50 3) арил-, алкиларил-, поли(алкиларил)- и поли(аралкиларил)спиртов, например фенол и/или крезол, октилфенол, нонилфенол, триизобутилфенол, тристирилфенол,

4) алкоксилированных спиртов, которые получают взаимодействием указанных выше в 1), 2) или 3) спиртов с алкиленоксидами, преимущественно, с 1-4 звеньями

алкиленоксидов с 1-4 атомами углерода, и

5) алкоксилированных спиртов, которые получают взаимодействием одноатомных спиртов с 1-4 атомами углерода и алкиленоксидов, преимущественно, с 1-4 звеньями алкиленоксидов с 1-4 атомами углерода.

5 Предпочтительными сложными эфирами фосфорной кислоты (компонент β) являются, например:

- полностью замещенные ортофосфорной кислотой алкоксилированные короткоцепочечные спирты с 1-22 атомов углерода в алкильном остатке и 1-30, преимущественно, 1-4 звеньями алкиленоксидов в полиалкиленоксидной части, например

10 три(бутоксиэтил)фосфат,

- полностью замещенные ортофосфорной кислотой алифатические спирты с 5-22 атомами углерода, например, Hostaphat CG 120® (Clariant), три-н-октилфосфат ("TOF", Bayer), а также

- частично замещенные ортофосфорной кислотой, при необходимости,

15 алкоксилированные спирты с 1-22 атомами углерода в алкильном остатке и производные фенола, соответственно, с 0-30, преимущественно 0-4 звеньями алкиленоксидов в полиалкиленоксидной части, причем остающиеся ОН-группы ортофосфорной кислоты затем алкоксилируют, например, продукт реакции моно-/дибутоксиэтилфосфата и 2 молей этиленоксида, соответственно, 2 молей пропиленоксида.

20 С системой поверхностно-активное вещество/растворитель в соответствии с изобретением можно получать неожиданно стабильные композиции активных веществ, например, не растворимых в воде или растворимых в воде максимально до 10 г/л активных веществ, в особенности, агрохимических, например активных веществ гербицидов. Примерами таких композиций активного вещества являются оптически прозрачные и

25 термодинамически стабильные эмульгируемые концентраты, термодинамически нестабильные эмульсии м/в и в/м, суспензии или суспендируемые концентраты, в том числе агрохимических, преимущественно, активных веществ гербицидов, таких как бис-карбаматные гербициды (например, десмедифам и/или фенмедифам) и/или сульфонатные гербициды (например, этофумесат) и/или триазиновые гербициды (например, метамитрон).

30 Кроме этого, система поверхностно-активного вещества в соответствии с изобретением может влиять на действие пестицидов, в которые включены агрохимически активные вещества соответствующим способом.

Система поверхностно-активное вещество/растворитель в соответствии с изобретением

35 позволяет также получение композиций с иными, нежели выше представленные активные вещества, если только они обнаруживают похожие свойства относительно их растворимости. Например, подходят также гербициды из группы

феноксифеноксипропионатов, такие как диклофоп-метил,

гетероарилфеноксипропионаты, такие как феноксапроп-этил или клодинафоп-

пропаргил, триазины, такие как метамитрон, сульфонилмочевины, такие как

40 трифлусульфурон-метил или другие активные вещества, такие как прохлораз и/или

инсектициды, такие как делтаметрин. Это указывает на гибкость описанной системы

поверхностно-активное вещество/растворитель. Указанные соединения известны

специалистам, например, из "The Pesticide Manual", British Crop Protection Council,

11. Ausgabe, 1997.

45 В качестве других органических растворителей (с) подходят, например, неполярные растворители, полярные протонные или апротонные биполярные растворители и их смеси. Примерами других органических растворителей в соответствии с изобретением являются

- алифатические или ароматические углеводороды, как, например, минеральные масла,

парафины или толуол, ксилол и производные нафталина, особенности, 1-метилнафталин,

50 2-метилнафталин, ароматические смеси с 6-16 атомами углерода, как, например, ряда

Solvesso® (ESSO) с типами Solvesso®100 (температура кипения 162-177°C), Solvesso®150

(температура кипения 187-207°C) и Solvesso®200 (температура кипения 219-282°C) и

алифатические углеводороды с 6-20 атомами углерода, которые могут быть линейными

или циклическими, такие как продукты ряда Shellsol®, типы Т и К или n-парафины ВР,

- галогенированные алифатические или ароматические углеводороды, такие как метиленхлорид или хлорбензол,

5 - моно- и/или полиосновные сложные эфиры, как например, триацетин (триглицерид уксусной кислоты), бутиролактон, пропиленкарбонат, триэтилцитрат и алкиловые эфиры фталевой кислоты с 1-22 атомами углерода в алкильной части, в особенности, алкиловые эфиры фталевой кислоты с 4-8 атомами углерода в алкильной части,

10 - простые эфиры, такие как диэтиловый эфир, тетрагидрофуран (ТГФ), диоксан, моноалкиловые эфиры алкиленгликолей и их диалкиловые эфиры, как, например, монометиловый эфир пропиленгликоля, в особенности, Dowanol®PM (монометиловый эфир пропиленгликоля), моноэтиловый эфир пропиленгликоля, монометиловый эфир этиленгликоля или его моноэтиловый эфир, диглим и тетраглим,

- амиды, такие как диметилформаид (ДМФА), диметилацетамид, диметиламиды каприловой/каприновой жирных кислот и N-алкил-пирролидоны,

15 - кетоны, такие как водорастворимый ацетон, однако также не смешивающиеся с водой кетоны, как, например, циклогексанон или изофорон,

- нитрилы, такие как ацетонитрил, пропионитрил, бутиронитрил и бензонитрил,

- сульфоксиды и сульфоны, такие как диметилсульфоксид (ДМСО) и сульфолан, а также

- в общем, масла, например, на растительной основе, такие как кукурузное масло и

20 рапсовое масло.

Другими предпочтительными органическими растворителями в соответствии с настоящим изобретением являются, в особенности, амиды, такие как диметиламид каприловой/каприновой жирных кислот и N-метилпирролидон, или ароматические растворители, такие как ряд Solvesso® от Exxon.

25 Для получения указанных композиций использование вспомогательных веществ и добавок, таких как, в особенности, поверхностно-активные вещества и растворители, в принципе, известно и описывается, например, в работах: McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt,
30 "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler "Chemische Technologie". Band 7, C.Hauser-Verlag, München, 4. Auflage 1986.

В то время как химическая структура отдельных используемых компонентов в упомянутых разработках достаточно описана, не прекращаются поиски свойств смесей
35 подобных компонентов для композиций активных веществ из указанных стандартных продуктов.

Неожиданно обнаружили, что комбинация из не растворимых в воде или растворимых в воде максимально до 10 г/л триэфиров фосфорной кислоты в качестве растворителя и
40 одного или нескольких поверхностно-активных веществ на не ароматической основе особенно хорошо подходит для получения жидких композиций активного вещества, таких как стабильные эмульгируемые концентраты, эмульсии, суспензии или суспендируемые концентраты, которые также являются объектом настоящего изобретения.

Жидкие композиции в соответствии с изобретением можно получать обычными уже известными способами, например смешением различных компонентов с помощью
45 перемешивания, взбалтывания или (статическими) смесителями. При этом, при необходимости, выгодно кратковременное нагревание образцов, чтобы гарантировать полное растворение всех включаемых компонентов.

Фактором для выбора предпочтительных компонентов поверхностно-активных веществ является их кислотность или основность на единицу массы или объема, которая
50 выражается, например, кислотным числом или аминным числом. При выборе других компонентов поверхностно-активных веществ полезно обращать внимание на то, чтобы общее кислотное число или аминное число не увеличивались сильно. Преимущественно подходят поэтому наряду с неионогенными поверхностно-активными веществами,

например, кислые или основные компоненты поверхностно-активных веществ с достаточно малым кислотным или аминным числом, или неионогенные компоненты поверхностно-активных веществ. В соответствии с этим могут вводиться в качестве дополнительных неионогенных компонентов поверхностно-активных веществ, например, замещенное 40

5 молями ЭО касторовое масло или также замещенное 12 молями ЭО касторовое масло, замещенная 15 молями ЭО олеиновая кислота и блок-сополимеры ЭО-ПО-ЭО.

В этой связи нужно далее указать, что системы поверхностно-активное вещество/растворитель в соответствии с изобретением содействуют получению стабильных композиций с изменяемыми в широких границах загрузкой активного вещества

10 и составом активного вещества. Таким образом, можно варьировать загрузку активного вещества, например, между 20 и 40, преимущественно, между 24 и 30 процентами по массе. Что касается состава активного вещества, то доступны с такой смесью компонентов наряду со стабильными, «одноактивными» композициями также композиции с

15 двумя или, в особенности, с тремя активными веществами.

Описанные системы поверхностно-активное вещество/растворитель пригодны, преимущественно, для получения композиций с активным веществом гербицидов, таким как диклофоп-метил, феноксапроп-этил, прохлораз, мета-митрон и/или делтаметрин.

Предпочтительное соотношение компонентов эфир фосфорной кислоты (β): поверхностно-активное вещество (α) составляет в зависимости от загрузки активного

20 вещества и состава композиций активного вещества, в особенности, от 100:1 до 1:100, особенно предпочтительно, от 1:5 до 1:20, например, приблизительно, 1:8, 1:9 или 1:10, или от 1:0,25 до 1:0,9, например, 1,3:1, 1,4:1 или 1,5:1.

Система поверхностно-активное вещество/растворитель в соответствии с изобретением позволяет получать различные жидкие композиции, такие как органические дисперсии, суспензии, эмульсии на основе в/м или м/в и особенно эмульгируемых концентратов и

25 соответствующих производных из них жидких композиций, таких как водные растворы для опрыскивания.

Эмульгируемые концентраты, которые получают в соответствии с настоящим изобретением, не содержат априори дополнительной воды, а только лишь присутствующую

30 в указанных коммерчески доступных поверхностно-активных веществах или смесях поверхностно-активных веществ, полимерах и растворителях остаточную воду. Исходя из эмульгируемых концентратов в соответствии с изобретением, содержащих поверхностно-активные вещества, все-таки возможно разбавлять их до критического объема водой без того, чтобы это приводило к помутнению или дестабилизации композиции. При этом

35 возникают формально сперва микроэмульсии в/м, которые при дальнейшем повышении доли воды переходят в эмульсии в/м, и, наконец, - при дальнейшем разбавлении водой - в эмульсии м/в. Изобретение охватывает поэтому также жидкие композиции, которые содержат наряду со смесями поверхностно-активное вещество/растворитель в соответствии с изобретением б) (дополнительную) воду, например, микроэмульсии.

40 С помощью смесей компонентов (b) можно получать, преимущественно, жидкие рецептуры активных веществ, в особенности, активных веществ гербицидов, таких как десмедифам и/или фенмедифам и/или этофумесат, отличающиеся содержанием

а) от 1 до 50 мас.%, преимущественно, от 15 до 35 мас.% агрохимически активных веществ,

45 б) от 5 до 80 мас.%, преимущественно, от 10 до 70 мас.% системы поверхностно-активное вещество/растворитель (b) в соответствии с изобретением,

с) от 0 до 40 мас.%, преимущественно, от 5 до 35 мас.% другого органического растворителя,

50 д) от 0 до 20 мас.%, преимущественно, от 0 до 10 мас.% обычных вспомогательных веществ и добавок в качестве вспомогательных средств в композиции и

е) от 0 до 96 мас.%, преимущественно, от 0 до 90 мас.%, в особенности, от 0 до 10 мас.% воды.

Обычные вспомогательные вещества и добавки в качестве вспомогательных средств в

композиции d) являются, например, антифризами, веществами, предотвращающими улетучивание, консервантами, отдушками и красящими веществами. Предпочтительными вспомогательными средствами в композиции d) являются антифризы и вещества, предотвращающие улетучивание, такие как глицерин, например, в количестве от 2 до 10

5

мас.% и консерванты, например, Mergal K9N® (Riedel) или Cobate C®, в обычных концентрациях, применяемых для соответствующего используемого средства.

Так как обезвоженные эмульгируемые концентраты представляют собой наиболее приемлемую форму для применения активных веществ, в особенности, активных веществ гербицидов типа (a), особенно предпочтительный объект изобретения представляет собой

10

эмульгируемые концентраты с содержанием

- a) от 10 до 40 мас.% активных веществ указанного типа (a),
- b) от 10 до 60 мас.% системы поверхностно-активное вещество/растворитель (b) в соответствии с изобретением,

15

- c) от 5 до 35 мас.% другого органического растворителя и
- d) от 0 до 10 мас.% обычных вспомогательных веществ и добавок в качестве вспомогательных средств в композиции.

Аналогично обезвоженным эмульгируемым концентратам в равной мере также обезвоженные суспендируемые концентраты на органической основе представляют собой предпочтительный объект этого изобретения, причем эти рецептуры имеют содержание

20

- a) от 10 до 40 мас.% активных веществ указанного типа (a),
- b) от 10 до 60 мас.% системы поверхностно-активное вещество/растворитель (b) в соответствии с изобретением,

25

- c) от 5 до 35 мас.% другого органического растворителя и
- d) от 0 до 10 мас.% отличных от (e) различных обычных вспомогательных веществ и добавок в качестве вспомогательных средств в композиции и
- e) от 0,001 до 20 мас.% органического и/или неорганического загустителя.

Кроме того, можно получать с системами поверхностно-активное вещество/растворитель в соответствии с изобретением также эмульсии. Поэтому другим особенно предпочтительным объектом изобретения являются эмульсии или

30

микроэмульсии с содержанием

- a) от 10 до 40 мас.% активных веществ указанного типа (a),
- b) от 10 до 60 мас.% системы поверхностно-активное вещество/растворитель в соответствии с изобретением (b),

35

- c) от 5 до 35 мас.% другого органического растворителя,
- d) от 0 до 10 мас.% обычных вспомогательных веществ и добавок в качестве вспомогательных средств в композиции и
- e) от 0,001 до 95 мас.% воды.

Также с описанными системами поверхностно-активное вещество/растворитель можно получать суспензии, представляющие собой предпочтительный объект изобретения.

40

Они имеют содержание

- a) от 10 до 40 мас.% активных веществ указанного типа (a),
- b) от 10 до 60 мас.% системы поверхностно-активное вещество/растворитель в соответствии с изобретением (b),

45

- c) от 5 до 35 мас.% другого органического растворителя,
- d) от 0 до 10 мас.% отличных от (f) обычных вспомогательных веществ и добавок в качестве вспомогательных средств в композиции
- e) от 0,001 до 95 мас.% воды и
- f) от 0,001 до 20 мас.% органического и/или неорганического загустителя.

Система поверхностно-активное вещество/растворитель (смесь компонентов (b)) в соответствии с изобретением дает в итоге при разбавлении водой дисперсии органической фазы в воде или - при соответствующем выборе отдельных компонентов - водной фазы в масле. В зависимости от состава доступно вместе с тем получение разбавляемых водой или маслом дисперсий коллоидной структуры. Поэтому дисперсии, доступные через

50

разбавление описанных концентратов, являются следующим объектом изобретения.

Система поверхностно-активное вещество/растворитель в соответствии с изобретением годится для получения стабильных жидких композиций, в особенности эмульгируемых концентратов. Получаемые с помощью системы поверхностно-активное

5 вещество/растворитель в соответствии с изобретением композиции и растворы для опрыскивания имеют при использовании также биологически выгодные результаты. При этом будет расти действующее количество композиции или раствора для опрыскивания, необходимое при условии разбавления водой, для растения, части растений или
10 поверхности на растении, например, используемое на посевной площади. Кроме того, биологическая активность указанных агрохимически активных веществ может быть повышена синергетическим образом добавлением компонента (b) в соответствии с изобретением из поверхностно-активное вещества/растворителя.

Примеры

15 В следующих примерах количественные данные относятся к массе, если только не указано иное. Примеры таблицы 1 относятся к примерам не в соответствии с изобретением (сравнительные примеры), примеры таблицы 2 являются примерами в соответствии с изобретением и описывают эмульгируемые концентраты (примеры I-VII), эмульсии (примеры VIII и XI), суспензии (пример IX) и суспендируемые концентраты (пример X). Композиции получали смешением компонентов с помощью перемешивания.

20 Таблица 1
Примеры композиций, которые не дают стабильных эмульгируемых концентратов (ЭК)

	1	2	3	4
Феноксапроп-п-этил		15		
Эндосульфат	40			
Делтаметрин				5
25 Метамитон			1	
Рапсовое масло	27	40	57	30
Genapol X-060 ⁴⁾	15	20	20	30
Emulsogen EL-400 ⁵⁾	14	19	18	25
Phosfetal201 ⁸⁾	4	4	4	10
30 Servoxyl VPDZ 20/100 ⁷⁾		2		

35 Таблица 2
Примеры композиций в соответствии с изобретением, которые дают стабильные композиции

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Этофумесат	12,5					38,4		10,5	13,7	15,8	10,5
35 Фенмедифам	10,0							8,5	11,1	12,8	8,5
Десмедифам	8,0							6,5	8,5	9,8	6,5
Диклофоп-метил		15,0									
Феноксапроп-п-этил			15,0								
Проклораз				40,0							
40 Делтаметрин					5,0						
Метатритон							1,5				
Трибутоксизтилфосфат ¹⁾	25,5	40,0	40,0	27,0	45,0	21,6	42,5	27,5	12,6	12,0	22,5
Рапсовое масло										9,8	
Genapol X-060 ⁴⁾	20,0	20,0	20,0	15,0	20,0	20,0	27,0	15,0	15,0	20,0	15,0
Genapol PF 20 ⁶⁾								10,0	9,8	14,0	
45 Emulsogen EL-400 ⁵⁾	18,0	19	19,0	14,0	20,0	16,0	24,0				12,0
Phosfetal 201 ⁸⁾	4,0	4,0	4,0	4,0	10,0	4,0	5,0			5,0	3,0
Servoxyl VPDZ 20/100 ⁷⁾	2,0	2,0	2,0								
НОЕ S3618 ²⁾								2,5	2,5		3,0
Bentone 38 ³⁾										0,8	
50 Питьевая вода								19,5	26,8		19,0

Пояснения к таблицам 1 и 2:

1) трибутоксизтилфосфат (а именно Hostaphat B310®, Clariant)

2) нейтрализованный фосфатированный блок-сополимер этиленоксид-пропиленоксид-

этиленоксид (а именно HOE® S3618, Clariant)

3) производное кремниевой кислоты (а именно Bentone® 38)

4) этоксилированный изо-C₁₃-жирный спирт (а именно Genapol X-060®, Clariant)

5) этоксилированное касторовое масло (а именно Emulsogen EL400®, Clariant)

5 6) блок-сополимер этиленоксид-пропиленоксид-этиленоксид (а именно Genapol PF20®, Clariant)

7) фосфатированный этоксилированный изотридециловый спирт (а именно Servoxyl VPDZ 20/100®, Condea)

10 8) фосфатированный этоксилированный жирный спирт (а именно Phosfetal 201®, Zschimmer&Schwarz).

Формула изобретения

1. Жидкая композиция активного вещества с гербицидной активностью, содержащая (а) от 1 до 50 мас.% одного или нескольких нерастворимых в воде или растворимых в воде до 10 г/л гербицидно активных веществ, выбранных из группы, включающей бискарбаматы, сульфонаты, триазины, феноксифеноксипропионаты, гетероариллоксифеноксипропионаты и сульфонилмочевины,

(b) от 5 до 80 мас.% системы поверхностно-активное вещество/растворитель, которая содержит

20 α) одно или несколько поверхностно-активных веществ на неароматической основе, и

β) в качестве растворителя один или несколько нерастворимых в воде или растворимых в воде до 10 г/л триэфиров фосфорной кислоты со спиртами из группы, состоящей из

1) одноатомных спиртов с 5-22 атомами углерода,

2) диолов или полиолов,

25 3) арил-, алкиларил-, поли(алкиларил)- и поли(аралкиларил)-арилспиртов,

4) алкоксилированных спиртов, которые получают при взаимодействии ранее указанных в 1), 2) или 3) спиртов с алкиленоксидами, и

5) алкоксилированных спиртов, которые получают при взаимодействии одноатомных спиртов с 1-4 атомами углерода и алкиленоксидов, причем сумма всех компонентов а) и

30 б) составляет 100 мас.%.

2. Жидкая композиция активного вещества по п.1, которая содержит в качестве компонента β) одно или несколько соединений из группы

полностью замещенных ортофосфорной кислотой алкоксилированных короткоцепочечных спиртов с 1-22 атомами углерода в алкильном остатке и 1-30 звеньями алкиленоксида в полиалкиленоксидной части,

полностью замещенных ортофосфорной кислотой алифатических спиртов с 5-22 атомами углерода,

частично замещенных ортофосфорной кислотой, при необходимости, алкоксилированных спиртов с 1-22 атомами углерода в алкильном остатке и производных фенола соответственно с 0-30 звеньями алкиленоксида в полиалкиленоксидной части, причем остающиеся ОН-группы ортофосфорной кислоты затем алкоксилируют, и дважды замещенных спиртами сложных эфиров n-октилфосфоновой кислоты.

3. Жидкая композиция активного вещества по п.1, которая содержит

а) от 15 до 35 мас.% гербицидно активных веществ,

45 б) от 10 до 70 мас.% указанной в п.1 системы поверхностно-активное вещество/растворитель,

с) от 5 до 35 мас.% других органических растворителей,

д) от 0 до 10 мас.% отличных от (f) обычных вспомогательных веществ и добавок, таких как применяемые при приготовлении препаратов вспомогательные средства,

50 е) от 0 до 90 мас.% воды, и

f) от 0 до 30 мас.% других поверхностно-активных веществ, причем сумма всех компонентов (а)-(f) составляет 100 мас.%.

4. Жидкая композиция активного вещества по п.2, которая содержит

а) от 15 до 35 мас.% гербицидно активных веществ,

б) от 10 до 70 мас.% указанной в п.1 системы поверхностно-активное
вещество/растворитель,

в) от 5 до 35 мас.% других органических растворителей,

5 д) от 0 до 10 мас.% отличных от (f) обычных вспомогательных веществ и добавок,
таких как применяемые при приготовлении препаратов вспомогательные средства,

е) от 0 до 90 мас.% воды, и

ф) от 0 до 30 мас.% других поверхностно-активных веществ, причем сумма всех
компонентов (а)-(f) составляет 100 мас.%.

10 5. Жидкая композиция активного вещества по одному из пп.1-4 в форме эмульгируемого
концентрата.

6. Жидкая композиция активного вещества по одному из пп.1-4 в форме эмульгируемого
концентрата, который содержит

а) от 10 до 40 мас.% гербицидно активных веществ,

15 б) от 10 до 60 мас.% указанной в п.1 системы поверхностно-активное
вещество/растворитель,

в) от 5 до 35 мас.% другого органического растворителя,

д) от 0 до 10 мас.% отличных от (е) обычных вспомогательных веществ и добавок,
таких как применяемые при приготовлении препаратов вспомогательные средства, и

20 е) от 10 до 25 мас.% других поверхностно-активных веществ, причем сумма всех
компонентов (а)-(е) составляет 100 мас.%.

7. Жидкая композиция активного вещества по одному из пп.1-4, которая содержит одно
или несколько гербицидно активных веществ из группы гербицидов десмедифам,
фенмедифам и этофумесат.

25 8. Способ получения жидкой композиции активного вещества с гербицидной активностью
по одному из пп.1-7, при котором компоненты смешивают друг с другом.

30

35

40

45

50