

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 015423

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2011.08.30

(51) Int. Cl. A01N 25/30 (2006.01)
A01N 31/02 (2006.01)

(21) Номер заявки
200900076

(22) Дата подачи заявки
2003.04.24

(54) ПРИМЕНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕННЫХ АЛКОКСИЛАТОВ СПИРТОВ В КАЧЕСТВЕ АДЬЮВАНТА В ОБЛАСТИ АГРОТЕХНИКИ

(31) 10218316.3

(56) WO-A-9700010

(32) 2002.04.24

WO-A-9903345

(33) DE

WO-A-0130147

(43) 2009.10.30

WO-A-9518531

(62) 200401383; 2003.04.24

US-A-6124301

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

БАСФ СЕ (DE)

WO-A-9631121

(72) Изобретатель:

Бергхаус Райннер, Шмидт Оскар, Кёле
Харальд, Штирль Райнхард, Вагнер
Норберт, Клингельхёфер Пауль (DE)

EP-A-0473003

WO-A-0177276

US-A-6057284

US-A-5661121

(74) Представитель:

Веселицкая И.А., Пивницкая Н.Н.,
Кузенкова Н.В., Веселицкий М.Б.,
Каксис Р.А., Комарова О.М., Белоусов
Ю.В. (RU)

015423
B1

(57) Настоящее изобретение относится к применению определенных алcoxилатов амифильного типа в качестве улучшающего активность адьюванта в области агротехники. Изобретение также относится к соответствующим агротехническим агентам. Добавление таких алcoxилатов позволяет ускорить абсорбцию активных ингредиентов растениями. Используемые алcoxилаты основываются на разветвленных спиртах, таких как 2-пропилгептанол, C₁₃-оккоспирты и C₁₀-оккоспирты.

B1

015423

Настоящее изобретение относится к применению определенных амфи菲尔ных аллоксилатов спиртов в качестве синергетического адьюванта для агротехнического применения, в особенности в области средств защиты урожая. Также описаны соответствующие агротехнические композиции.

Важным фактором с точки зрения промышленного производства и применения активных ингредиентов, помимо оптимизации свойств активного ингредиента, является разработка эффективной композиции. Задачей высококачественной композиции активного ингредиента(ов) является создание идеального равновесия между ее свойствами такими как биологическая активность, токсикология, возможные влияния на окружающую среду и расходы, некоторые из которых являются противоположными. Кроме того, срок годности, а также удобство для использования оператором состава определяется в высокой степени композицией.

Аспектом, который имеет особенное значение для активности агротехнической композиции, является эффективное потребление активного ингредиента растением. В случае, если потребление происходит через листья, получают комплексный процесс переноса, в котором партия активного ингредиента, например гербицида, должна сначала проникнуть через восковую кутикулу листа и после этого диффундировать, через кутикулу, к фактическому месту действия в подлежащих тканях.

Прибавление к композициям некоторых вспомогательных веществ для улучшения активности в основном известно и применяется в сельскохозяйственной практике. Преимуществом является то, что количества активного ингредиента в композиции можно понизить при сохранении активности последнего, таким образом, сэкономив затраты настолько, насколько это возможно, и следовать любым официальным требованиям. В отдельных случаях также возможно расширить спектр действия, так как растения, где обработка определенным активным ингредиентом без добавки была недостаточно успешной, можно действительно успешно обрабатывать путем добавления некоторых вспомогательных веществ. Кроме того, эффективность может быть увеличена в отдельных случаях соответствующей композицией, когда условия окружающей среды являются неблагоприятными. Поэтому явления, при котором различные активные ингредиенты не совместимы друг с другом в композиции, можно также избежать.

Такие вспомогательные вещества упоминаются в основном также как активирующие добавки. Часто они принимают форму поверхностно-активных или солеподобных соединений. В зависимости от принципа действия, их можно ориентировочно классифицировать как модификаторы, стимуляторы, удобрения и pH буферы.

Модификаторы влияют на смачивающие свойства, свойства прилипания и рассеивания композиции. Стимуляторы ослабляют восковую кутикулу растения и улучшают проникновение активного ингредиента в кутикулу, как кратковременно (в течение минут), так и длительно (в течение часов). Удобрения, такие как сульфат аммония, нитрат аммония или мочевина, улучшают абсорбцию и растворимость активного ингредиента и могут понизить антагонистическое поведение активных ингредиентов. pH буферы традиционно применяются для доведения композиции до оптимального pH.

Относительно потребления активного ингредиента в листе, поверхностно-активные вещества могут действовать как модификаторы и стимуляторы. В основном, предполагается, что соответствующие поверхностно-активные вещества могут увеличить эффективную контактную площадь жидкостей на листьях путем понижения поверхностного натяжения. Кроме того, поверхностно-активные вещества могут растворять или разрушать эпикутикулярный воск, что облегчает поглощение активного ингредиента. Кроме того, некоторые поверхностно-активные вещества могут также улучшить растворимость активных ингредиентов в композициях и, таким образом, исключить, или, по крайней мере, отсрочить кристаллизацию. Наконец, они могут также влиять на поглощение активных ингредиентов в некоторых случаях путем удерживания влажности.

Адьюванты поверхностно-активного типа применяются множеством способов для агротехнических применений. Они могут быть разделены на группы анионных, катионных, неионогенных или амфотерных веществ.

Вещества, которые традиционно применяются в качестве активаторов адьювантов, представляют собой масла на нефтяной основе. В последнее время также применяются экстракты семян, природные масла и их производные, например сои, подсолнечника и кокосового ореха.

Синтетические поверхностно-активные вещества, которые традиционно применяются в качестве стимуляторов, принимают форму, среди прочего, полиоксиэтиленовых конденсатов со спиртами, алкилфенолами или алкиламинами со значениями HLB в интервале от 8 до 13. В этом контексте WO 00/42847, например, описывает применение определенных линейных аллоксилатов спиртов для увеличения активности агротехнических биоцидных композиций. EP-A 0356812 описывает активирующие добавки, которые, как указано, включают не только анионное поверхностно-активное вещество, но также и неионогенное поверхностно-активное вещество. Неионогенными поверхностно-активными веществами, которые считаются подходящими, являются полиаллоксилированные C₆-C₂₂-алкильные эфиры.

Несмотря на то, что аллоксилаты спиртов охватывают широкий спектр. Как поверхностно-активные вещества они преимущественно применяются в очистителях и моющих средствах, в промышленности, связанной с обработкой металлов, в производстве и обработке текстиля, в кожевенной промышленности, в бумажном производстве, в печатной промышленности, в гальванотехнической промышленности и в

фотографической промышленности, в обработке воды, в фармацевтических композициях, композициях для ветеринарного применения и композициях защиты урожая, или в промышленности производства и обработки полимеров. В частности, строение спиртового остатка, а также в некоторых случаях алcoxилатного остатка, влияет на свойства алcoxилатов, так чтобы различные технические эффекты могли применяться в указанных выше приложениях. Которые включают смачивание, рассеивание, проникновение, адгезию, формирование пленки, улучшение совместимости, контроль переноса и пеногашение.

Таким образом, например, WO 01/77276, US-A 6057284 и US-A 5661121 описывают некоторые алcoxилаты спиртов в качестве пеногасящих поверхностно-активных веществ. Эти поверхностно-активные вещества представляют собой блок алcoxилаты, спиртовый остаток которых является разветвленным.

Целью настоящего изобретения является обеспечение дополнительных применений указанных алcoxилатов, основанных на разветвленных спиртах.

Нами было найдено, что указанная цель достигается путем использования алcoxилатов в качестве адьювантов и обеспечения агротехнических композиций, включающих эти алcoxилаты.

Поэтому, настоящее изобретение относится к применению по крайней мере одного алcoxилированного разветвленного спирта в качестве адьюванта при обработке растений.

Алcoxилаты, которые применяются в соответствии с изобретением, имеют активирующие, в особенности синергетические свойства. Так, прибавление указанных алcoxилатов делает возможным ускоренное потребление активных ингредиентов растением, которое обрабатывается активным ингредиентом. Активирующее действие приводит в особенности к следующим аспектам при обработке растений с одним или более активными ингредиентами:

сравнительно более высокая активность активного ингредиента для данной скорости применения;
сравнительно более низкая скорость применения с данным эффектом;

сравнительно лучшее потребление активного ингредиента растением, в особенности через листья, и таким образом преимущества для послевсходовой обработки, в особенности обработки растений распылением.

Применение согласно изобретению направлено в особенности на культивирование растений, сельское хозяйство и садоводство. Оно предназначено в особенности для контролирования нежелательного роста растений.

Соответственно, настоящее изобретение также относится к способам обработки растений, которые соответствуют вышеупомянутому предназначенному применению, причем с применением соответствующих количеств алcoxилатов согласно изобретению.

Особых преимуществ достигают в особенности при получении Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spec, altissima, Beta vulgaris spec, rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. Silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoinensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spec, Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spec, Nicotiana tabacum (N.rustica), Olea europaea, Oryza sativa, Phaseolus lunatus, Phaseolus vulgaris, Picea abies, Pinus spec, Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera, Zea mays.

Кроме того, алcoxилаты, которые применяются в соответствии с изобретением, могут также применяться в зерновых культурах, которые переносят эффект гербицидов. Такие зерновые культуры могут быть получены, например, селекцией и также рекомбинантными методами.

По крайней мере, некоторые из применяемых алcoxилатов являются сами по себе известными. Приемлемые алcoxилаты описаны, например, в WO 01/77276, US-A6 057284 или EP 0906150. При этом на описание этих алcoxилатов в указанных публикациях явно ссылаются, в соответствии с чем непосредственно алcoxилаты, которые там раскрыты, а также их получение внесены в настоящее описание.

Как правило, спиртовый остаток алcoxилатов спиртов, используемых в соответствии с изобретением, основывается на спиртах или смесях спиртов, которые являются сами по себе известными, и имеют от 5 до 30, предпочтительно от 8 до 20, в особенности от 10 до 13 атомов углерода. В частности, необходимо отметить жирные спирты, содержащие приблизительно 8-20 атомов углерода. Как известно, многие из этих жирных спиртов применяются при производстве неионогенных и анионных поверхностно-активных веществ, для этой цели указанные спирты подвергают приемлемой функционализации, например, алcoxилированию или глюкозидации.

Спиртовый остаток применяемых алcoxилатов является разветвленным. Так, основная цепь спиртового остатка имеет, как правило, 1-4 ответвления, причем также возможно применение спиртов с более высокой или более низкой степенью разветвленности в смеси с другими алcoxилатами спиртов, в случае, когда среднее число ответвлений смеси находится в вышеупомянутом интервале. В основном, от-

ветвления независимо друг от друга имеют от 1 до 10, предпочтительно от 1 до 6, в особенности от 1 до 4 атомов углерода. Особенными ответвлениями являются такие группы как метил, этил, н-пропил или изо-пропил.

В соответствии с одним воплощением спиртовые остатки, на которых основываются алcoxилаты, соответственно, имеют в среднем по крайней мере две концевые металльные группы.

Приемлемыми спиртами и, в частности жирными спиртами, являются доступные как из природных источников, например, путем получения и, если необходимо или желательно, гидролизации, трансэтерификации и/или гидрогенизации глицеридов и жирных кислот, так и синтетическими технологическими путями, например, путем получения из исходных материалов, имеющих меньшее число атомов углерода. Таким образом, например, SHOP процесс (Shell Higher Olefin Process) приводит к получению, исходя из этена, олефиновой фракции, имеющей множество атомов углерода, подходящих для дальнейшей обработки для получения поверхностно-активных веществ.

Функционализацию олефинов для образования соответствующих спиртов выполняют, например, путем гидроформилирования и гидрогенирования.

Олефины, имеющие количество атомов углерода, подходящее для дальнейшей обработки, для получения соответствующих спиртов могут также быть получены олигомеризацией C₃-C₆-алкенов, в особенности пропена или бутена или их смесей.

Кроме того, низшие олефины могут быть олигомеризованы при помощи гетерогенных, кислотных катализаторов, например фосфорной кислоты на носителе, и затем функционализированы с получением спиртов.

Общей возможностью синтезирования для получения разветвленных спиртов является, например, реакция альдегидов или кетонов с реактивами Гриньяра (синтез Гриньяра). Вместо реактивов Гриньяра также можно использовать ариллитиевые или алкиллитиевые соединения, которые отличаются более высокой реакционной способностью. Кроме того, разветвленные спирты могут быть получены альдольной конденсацией квалифицированным специалистом, являющимся знакомым с условиями реакции.

Алcoxилирование является результатом реакции с соответствующими алкиленоксидами, которые, как правило, имеют 2-15, предпочтительно 2-6 атомов углерода. В этой связи могут быть упомянуты в особенности следующие этиленоксид (EO), пропиленоксид (PO), бутиленоксид (BO), пентиленоксид (PeO) и гексиленоксид (HO).

Один тип используемого алcoxилата спирта основывается на одном типе алкиленоксида.

Еще один тип используемого алcoxилата спирта основывается по крайней мере на двух различных типах алкиленоксида. В этом контексте предпочтительно располагать несколькими алкиленоксидными единицами одного типа в качестве блока, приводящего к получению по крайней мере двух различных алкиленоксидных блоков, каждый из которых образован несколькими единицами идентичных алкиленоксидов. Если используются такие блок алcoxилаты, предпочтительно, чтобы алкиленоксидный остаток состоял из 3, в особенности 2 блоков.

Согласно одному аспекту предпочтительно, чтобы используемые алcoxилаты спиртов, используемые в соответствии с изобретением, являлись этоксилированными или имели по крайней мере один блок этиленоксида. Согласно еще одному аспекту блоки этиленоксида объединяют в особенности с блоками пропиленоксида или пентиленоксидными блоками.

Соответствующая степень алcoxилирования представляет собой функцию количества(в) алкиленоксида(ов), выбранного(ых) для реакции, и условий реакции. Как правило, это среднее статистическое значение, так как число алкиленоксисных единиц алcoxилатов спиртов является следствием из изменений реакции.

Степень алcoxилирования, то есть средняя длина цепи полизифирных цепей алcoxилатов спиртов, используемых в соответствии с изобретением, может быть определена молярным соотношением спирта к алкиленоксиду. Предпочтительными алcoxилатами спиртов являются те, которые имеют приблизительно 1-100, предпочтительно приблизительно 2-15, в частности 3-12, главным образом 4-12 и особенно 5-12 алкиленоксидных единиц.

Спирты или смеси спиртов вводят в реакцию с алкиленоксидом(ами) общепринятыми способами, с которыми знаком квалифицированный специалист, и в устройствах, традиционно используемых для этой цели.

Алcoxилирование может катализироваться сильными основаниями, такими как гидроксиды щелочных металлов и гидроксиды щелочно-земельных металлов, кислоты Бренстеда или кислоты Льюиса, такие как AlCl₃, BF₃ и т.п. Катализаторы типа гидроталькита или DMC могут применяться для оксилатов спиртов с узким распределением.

Алcoxилирование предпочтительно выполняют при температурах в интервале приблизительно от 80 до 250°C, предпочтительно приблизительно от 100 до 220°C. Интервал давлений находится предпочтительно между атмосферным давлением и 600 бар. Если необходимо, алкиленоксид может включать примесь инертного газа, например приблизительно от 5-60 %.

Соответственно, используемые алcoxилированные разветвленные спирты выбирают, в частности, из алcoxилатов спиртов формулы (I)

R-O-(C_mH_{2m}O)_x-(C_nH_{2n}O)_y-(C_pH_{2p}O)_z-H (I),

в которой R представляет собой разветвленный C₅-C₃₀-алкил;

т, п, р представляют собой независимо друг от друга целое число от 2 до 16, предпочтительно 2, 3, 4 или 5;

$x + y + z$ принимает значение от 1 до 100,

и воплощений аллоксилатов спиртов формулы (I), которые получают, принимая во внимание указанное выше.

В соответствии с особым воплощением применяются алcoxилаты спиртов формулы (I), в которой $m = 2$ и значение x больше чем нуль. Они представляют собой алcoxилаты спиртов EO типа, которые включают главным образом этоксилаты спирта ($m = 2$; $x >$ нуль; $y, z =$ нуль) и алcoxилаты спиртов с EO блоком, связанным со спиртовым остатком ($m = 2$; $x >$ нуль; y и/или $z >$ нуль). Вещества, которые необходимо отметить из числа алcoxилатов спиртов с EO блоком, связанным со спиртовым остатком, представляют собой главным образом EO/PO блок алcoxилаты ($m = 2$; $x >$ нуль; $y >$ нуль; $n = 3$; $z = 0$), EO / PeO блок алcoxилаты ($m = 2$; $x >$ нуль; $y >$ нуль; $n = 5$; $z = 0$) и EO/PO/EO блок алcoxилаты ($m, p = 2$; $x, z >$ нуль; $y >$ нуль; $n = 3$).

Предпочтительными веществами являются ЕО/РО блок аллоксилаты, в которых ЕО:РО соотношение (x : y) составляет от 1 : 1 до 4 : 1, в особенности от 1,5:1 к 3:1. В этом контексте, степень этоксилирования (значение x) составляет, как правило, 1-20, предпочтительно 2-15, в особенности 4-10, и степень пропоксилирования (значение y) составляет, как правило, 1-20, предпочтительно 1-8, в особенности 2-5. Полная степень аллоксилирования, то есть сумма ЕО и РО единиц составляет, как правило, 2-40, предпочтительно 3-25, в особенности 6-15.

Кроме того, предпочтительными являются EO/PeO блок алcoxиликаты, в которых EO:PeO отношение (x : y) составляет от 2 : 1 до 25 : 1, в особенности от 4:1 до 15:1. В этом контексте, степень этоксилирования (значение x) составляет, как правило, 1-50, предпочтительно 4-25, в особенности 6-15, и степень пентоксилирования (значение y) составляет, как правило, от 0,5 до 20, предпочтительно от 0,5 до 4, в особенности от 0,5 до 2. Полная степень алcoxилирования, то есть сумма EO и PeO единиц составляет, как правило, от 1,5 до 70, предпочтительно от 4,5 до 29, в особенности от 6,5 до 17.

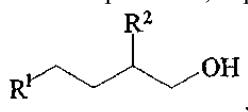
В соответствии с дальнейшим особенным воплощением применяются алcoxилаты спиртов формулы (I), в которых $n = 2$, значения x и y оба составляют больше чем нуль и $z = 0$. Снова, однако, эти алcoxилаты спиртов принимают форму EO типа, причем с EO блоком, прикрепленным к концу. Они включают главным образом PO/EO блок алcoxилаты ($n = 2$; $x >$ нуль; $y >$ нуль; $m = 3$; $z = 0$) и PeO/EO блок алcoxилаты ($n = 2$; $x >$ нуль; $y >$ нуль; $m = 5$; $z = 0$).

Предпочтительными РО/ЕО блок алcoxилатами являются те, в которых РО : ЕО отношение (x : y) составляет от 1 : 10 до 3 : 1, в особенности от 1,5 : 1 до 1 : 6. В этом контексте, степень этоксилирования (значение y) составляет, как правило, 1-20, предпочтительно 2-15, в особенности 4-10, и степень пропоксилирования (значение x) составляет, как правило, от 0,5 до 10, предпочтительно от 0,5 до 6, в особенности от 1 до 4. Полная степень алcoxилирования, то есть сумма ЕО и РО единиц составляет, как правило, от 1,5 до 30, предпочтительно от 2,5 до 21, в особенности от 5 до 14.

Кроме того, предпочтительными являются PeO/EO блок алcoxилаты, в которых $\text{PeO} : \text{EO}$ отношение ($x : y$) составляет от 1 : 50 до 1 : 3, в особенности от 1 : 25 до 1 : 5. В этом контексте, степень пентоксилирования (значение x) составляет, как правило, от 0,5 до 20, предпочтительно от 0,5 до 4, в особенности от 0,5 до 2, и степень этоксилирования (значение y) составляет, как правило, 3-50, предпочтительно 4-25, в особенности 5-15. Полная степень алcoxилирования, то есть сумма EO и PeO единиц составляет, как правило, от 3,5 до 70, предпочтительно от 4,5 до 45, в особенности от 5,5 до 17.

В соответствии с дальнейшим особенным воплощением, применяются алcoxилаты спиртов формул (I), в которых x , y и z все принимают значения больше чем нуль. Они включают главным образом $\text{PeO}/\text{EO}/\text{PO}$ блок алcoxилаты ($m = 5$; $x >$ нуль; $n = 2$; $y >$ нуль; $m = 3$; $z >$ нуль).

В соответствии с предпочтительным воплощением, алcoxилаты спиртов, которые используются в соответствии с изобретением, основываются на первичных, α -разветвленных спиртах формулы (II)



в которой

R^1 , R^2 независимо друг от друга представляют собой водород или C_1 - C_{26} -алкил.

Предпочтительно R^1 и R^2 независимо друг от друга представляют собой C_1 - C_6 -алкил, в особенности C_2 - C_4 -алкил.

Особенно предпочтительными являются алcoxилаты спиртов, которые основываются на 2-пропилгептаноле. Они включают, в частности алcoxилаты спиртов формулы (I), в которой R представляет собой 2-пропилгептильный радикал, то есть R^1 и R^2 в формуле (II) представляют собой в каждом случае н-пропил.

Такие спирты упоминаются также как спирты Гуербета (Guerbet alcohols). Они могут быть получены, например, димеризацией соответствующих первичных спиртов (например, $R^{1,2}CH_2CH_2OH$) при повышенной температуре, например, от 180 до 300°C, в присутствии щелочного конденсирующего агента, такого как гидроксид калия.

Алcoxилаты, которые применяются для целей этого предпочтительного воплощения, основанные на спиртах Гуербета, представляют собой главным образом алcoxилаты типа ЕО. Особенно предпочтительными являются этоксилаты со степенью этоксилирования 1-50, предпочтительно 2-20, в особенности приблизительно от 3 до 10. Из числа которых могут быть особенно упомянуты соответственно этоксилированные 2-пропилгептанолы.

В соответствии с еще одним предпочтительным воплощением, используемые алcoxилаты спиртов основываются на C_{13} -оккоспиртах.

Как правило, термин " C_{13} -оккоспирт" относится к смеси спирта, основной коинтенент которой образован по крайней мере одним разветвленным C_{13} -спиртом (изотридеканол). Такие C_{13} -спирты включают, в частности, тетраметилнонанолы, например, 2,4,6,8-тетраметил-1-нонанол или 3,4,6,8-тетраметил-1-нонанол и, кроме того, этилдиметилнонанолы такие как 5-этил-4,7-диметил-1-нонанол.

Приемлемые C_{13} -спиртовые смеси могут в основном быть получены гидрированием гидроформилированного тримерного бутена. В частности, этот процесс можно осуществить следующим образом:

- a) бутены приводят во взаимодействие с соответствующим катализатором для олигомеризации,
- b) фракцию C_{12} -олефинов выделяют из реакционной смеси,
- c) фракцию C_{12} -олефинов гидроформилируют реакцией с монооксидом углерода и водородом в присутствии соответствующего катализатора и
- d) гидрогенизируют.

Предпочтительные смеси C_{13} -спирта не содержат значительных количеств галогенов, то есть они содержат меньше чем 3 ppm по массе, в особенности меньше чем 1 ppm по массе, галогена, в особенности хлора.

Тримеризация бутена может быть выполнена с гомогенным или гетерогенным катализатором.

В DIMERSOL процессе (Revue de l'Institut Francais du Petrole, том 37, №. 5, Sept./Oct. 1982, стр. 639 и следующие), бутены олигомеризуют в гомогенной фазе в присутствии системы катализатора, включающей производное переходного металла и металлоорганическое соединение. Типичными катализитическими системами являются Ni (O) комплексы в комбинации с кислотами Льюиса, такими как $AlCl_3$, BF_3 , SbF_5 и т.п., или Ni (II) комплексы в комбинации с галогенидами алкилалюминия.

Однако также возможно олигомеризовать бутены с помощью способа, известного *per se*, путем применения гетерогенного никельсодержащего катализатора (стадия а способа). В зависимости от выбранных условий реакции, получают различные относительные количества бутеновых димеров, тримеров и более высоких олигомеров. Бутеновые тримеры, то есть C_{12} -олефины, далее обрабатывают для настоящих целей. Содержание изобутена может быть выбрано с точки зрения желательной степени разветвления смеси C_{13} -спирта, полученной после гидроформилирования/гидрогенирования. Относительно низкие степени разветвления требуют относительно низкого содержания изобутена и наоборот. Если, например, фракция C_{12} -олефина должна иметь индекс ISO приблизительно от 1,9 до 2,3, то целесообразно выбирать предпочтительно линейные бутены, то есть углеводородный поток, который в основном используется, должен содержать меньше чем 5 мас.% изобутена, исходя из фракции бутена. Бутены могут содержать примесь насыщенных C_4 -углеводородов, которые выступают в качестве растворителя в процессе олигомеризации.

Гетерогенные никельсодержащие катализаторы, которые могут применяться, могут иметь различные строения, причем катализаторы, содержащие оксид никеля являются предпочтительными. Катализаторы, которые известны *per se*, как описанные в С. Т. O'Connor и др., Catalysis Today, т. 6 (1990), стр. 336-338, являются приемлемыми.

Углеводородный поток (предпочтительно C_4) включает, как правило, от 50 до 100 мас.%, предпочтительно от 60 до 90 мас.% бутенов и от 0 до 50 мас.%, предпочтительно от 10 до 40 мас.% бутанов. Бутеновая фракция содержит меньше чем 5 мас.%, в особенности меньше чем 3 мас.%, изобутена, исходя из бутеновой фракции. Бутеновая фракция в основном имеет следующую композицию (в каждом случае, исходя из бутеновой фракции):

1-бутен	от 1 до 50 % по массе
цис-2-бутен	от 1 до 50 % по массе
транс-2-бутен	от 1 до 99 % по массе
изобутен	от 1 до 5 % по массе

Особенно предпочтительным используемым исходным материалом является тот, который известен как рафинат II, являющийся изобутен-обедненной C_4 фракцией из FCC установки или паровой крекинг-печи.

Исходя из материала, полученного в реакции олигомеризации, C_{12} -олефиновую фракцию выделяют

в одну или более стадий отделения (стадия b способа). Соответствующими устройствами разделения являются обычные аппараты, известные квалифицированному специалисту. Которые включают, например, дистилляционные колонны, такие как тарельчатые колонны, которые, если желательно, могут быть оборудованы колпачковыми тарелками, ситовыми полотнами, ситовыми тарелками, клапанами, боковыми отводами и т.п., испарители, такие как тонкопленочные испарители, испарители с падающей пленкой, щеточные испарители, испарители Самбэя (Sambay) и т.п., и их комбинации. Фракцию C₁₂-олефинов предпочтительно выделяют фракционной перегонкой.

Индекс ISO фракции C₁₂-олефинов, который показывает среднее число ответвлений, составляет в основном от 1 до 4, предпочтительно от 1,9 до 2,3, в особенности от 2,0 до 2,3 индекс ISO может быть определен, например, путем гидрогенизации образца фракции C₁₂-олефинов с получением додеканов и определения среднего числа металлических групп при помощи площадки сигнала, относящегося к металлическим группам и площадки сигнала, относящегося к сумме протонов в спектре Н-ЯМР. Индекс ISO представляет собой среднее количество метильных групп минус два.

Чтобы получить спиртовую смесь согласно изобретению, фракцию C₁₂-олефинов, которая была выделена, гидроформилируют с получением C₁₃-альдегидов (стадия c способа), и их затем гидрогенизируют с получением C₁₃-спиртов (стадия d способа). Получение спиртовой смеси может быть выполнено в одну стадию или в две отдельные стадии реакции.

Краткий обзор процессов гидроформилирования и соответствующих катализаторов может быть найден в Beller и др., *Journal of Molecular Catalysis A* 104(1995), стр. 17-85.

Гидроформилирование предпочтительно выполняют в присутствии кобальтового гидроформилирующего катализатора. Количество гидроформилирующего катализатора составляет в основном от 0,001 до 0,5 мас.%, в пересчете на металл кобальт и исходя из количества олефинов, которое необходимо гидроформилировать. Температура реакции находится в основном в интервале приблизительно от 100 до 250°C, предпочтительно от 150 до 210°C. Реакция может быть выполнена при сверхатмосферном давлении приблизительно от 10-650 бар. Гидроформилирование предпочтительно выполняют в присутствии воды; однако, его можно также выполнять и ее в отсутствии.

Монооксид углерода и водород обычно применяют в форме смеси, известной как синтез-газ. Композиция используемого синтез-газа может изменяться в пределах широкого диапазона. Молярное соотношение монооксида углерода к водороду в основном составляет приблизительно от 2,5 : 1 до 1 : 2,5. Предпочтительное соотношение составляет приблизительно 1 : 1,5.

Кобальтовый катализатор, который гомогенно растворяют в реакционной среде, может быть отделен от продукта гидроформилирования соответствующим образом, путем обработки продукта реакции процесса гидроформилирования кислородом или воздухом в присутствии кислого водного раствора. Это разрушает кобальтовый катализатор окислением с получением солей кобальта (II). Соли кобальта (II) растворимы в воде и экстрагируются в водную фазу, которая может быть отделена и возвращена в процесс гидроформилирования.

Сырые альдегиды или смеси альдегид/спирт, полученные при гидроформилировании, если желательно, могут быть выделены перед гидрированием общепринятыми способами, известными квалифицированному специалисту, и, если уместно, очищены.

Для гидрирования, реакционные смеси, полученные при гидроформилировании, вводят в реакцию с водородом в присутствии катализаторов гидрирования.

Соответствующие катализаторы гидрирования представляют собой в основном переходные металлы такие как, например, Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru и т.п. или их смеси, которые могут наноситься на основания, такие как активированный древесный уголь, оксид алюминия, кизельгур и т.п., для увеличения активности и стабильности. Чтобы увеличить каталитическую активность, можно использовать Fe, Co и, предпочтительно, Ni в качестве металлической губки, имеющей очень высокую площадь поверхности, включая эти металлы в форме катализаторов Ренея. Co/Mo катализатор предпочтительно применяют для получения поверхностно-активных спиртов согласно изобретению. В зависимости от активности катализатора, оксоальдегиды предпочтительно гидрогенизируются при повышенных температурах и сверхатмосферных давлениях. Температура гидрогенизации составляет предпочтительно приблизительно от 80 до 250°C, а давление - предпочтительно от 50 до 350 бар.

Кроме того, приемлемые смеси C₁₃-спиртов могут быть получены путем осуществления процесса следующим образом:

- a) подвергают смеси C₄-олефинов реакции обмена,
- b) отделяют олефины, имеющие 6 С атомов, из обменной смеси,
- c) подвергают олефины, которые были отделены, индивидуально или в виде смеси, димеризации с получением смеси олефинов, имеющих 12 С атомов, и
- d) подвергают полученную смесь олефинов, если целесообразно после ректификации, дериватизации с получением C₁₃-оксоспиртовой смеси.

Правила реакции обмена, которую используют на стадии a) процесса, были описаны, например, в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., том A18, стр. 235/236. Больше информации о вы-

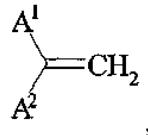
полнении указанного процесса можно найти, например, в K. J. Ivin, "Olefin Metathesis, Academic Press, London, (1983); Houben-Weyl, E18, 1163-1223; R. L. Banks, Discovery and Development of Olefin Disproportionation, CHEMTECH (1986), February, 112-117.

При применении реакции обмена к основным компонентам бут-1-ену и бут-2-ену, находящимся в C₄-олефиновых потоках, в присутствии соответствующих катализаторов образуются олефины, имеющие 5-10 С атомов, предпочтительно 5-8 С атомов, и в особенности пент-2-ены и гекс-3-ены.

Приемлемыми катализаторами являются предпочтительно молибденовые, вольфрамовые или рениевые соединения. Особенно предпочтительно выполнять реакцию с гетерогенным катализом, причем каталитически активные металлы применяют в особенности на Al₂O₃ или SiO₂ подложках. Примерами таких катализаторов являются MoO₃ или WO₃ на SiO₂, или Re₂O₇ на Al₂O₃.

Особенно предпочтительно выполнять реакцию обмена в присутствии рениевого катализатора, так как это позволяет использовать особенно умеренные условия реакции. Таким образом, реакция обмена может быть выполнена в этом случае при температуре от 0 до 50°C и при низких давлениях приблизительно от 0,1 до 0,2 МПа.

Димеризация олефинов или смесей олефинов, полученных на стадии реакции обмена, приводит к получению продуктов димеризации, которые имеют особенно предпочтительные компоненты и особенно предпочтительные композиции с точки зрения дальнейшего превращения в поверхностно-активные спирты при применении катализатора димеризации, который содержит по крайней мере один элемент из группы VIIIb Периодической таблицы, и когда композицию катализатора и условия реакции выбирают таким способом, что смесь димеров получают с меньше чем 10 мас.% соединений, содержащих структурный элемент формулы III (венилиденовая группа)



в которой A¹ и A² представляют собой алифатические углеводородные радикалы.

Внутренние линейные пентены и гексены, присутствующие в продукте реакции обмена, предпочтительно применяются для реакции димеризации. Применение гекс-3-ена является особенно предпочтительным.

Реакция димеризации может быть выполнена при гомогенном или гетерогенном катализе. Гетерогенная процедура является предпочтительной по двум причинам, во-первых, потому что упрощено отделение катализатора, таким образом, делая процедуру более экономичной, и во-вторых, потому что не производятся никакие загрязненные сточные воды, которые обычно получают при отделении растворенных катализаторов, например гидролизом. Еще одно преимущество гетерогенной процедуры заключается в том, что продукт димеризации не содержит никаких галогенов, в частности хлора или фтора. Гомогенно растворимые катализаторы в основном включают галоген-содержащие лиганда или применяются в комбинации с галоген-содержащими сокатализаторами. Галоген из таких катализитических систем может переходить в продукты димеризации, что приводит к значительным неблагоприятным влияниям не только на качество продукта, но также и на дальнейшие стадии обработки, в особенности гидроформилирование с получением поверхностно-активных спиртов.

Гетерогенный катализ надлежащим образом включает применение комбинаций оксидов металлов группы VIIIb с оксидом алюминия на материалах подложки, сделанных из кремниевых оксидов и титановых оксидов как известно, например, из DE-A-4339713. Гетерогенный катализатор может применяться в виде сплошного слоя, в случае которого применяются предпочтительно крупные макрочастицы в виде гранул от 1 до 1,5 мм, или в суспензии (размер частиц от 0,05 до 0,5 мм). При гетерогенном катализе, димеризацию предпочтительно выполняют в замкнутой системе при температурах от 80 до 200°C, предпочтительно от 100 до 180°C, под давлением, преобладающим при температуре реакции, или, если приемлемо, в атмосфере защитного газа при сверхатмосферном давлении. Чтобы получить оптимальные скорости конверсии, реакционную смесь неоднократно циркулируют, причем определенную пропорцию циркулирующего продукта непрерывно извлекают и заменяют исходным веществом.

Димеризация приводит к получению смеси мононасыщенных углеводородов, причем с длинами цепей компонентов, увеличившимися преимущественно вдвое по сравнению с исходными олефинами.

Катализаторы димеризации и условия реакции целесообразно выбирают таким образом в пределах контекста, как было сказано, что по крайней мере 80% компонентов димеризационной смеси имеют одно ответвление, или два ответвления при смежных С атомах, более от 1/4 до 3/4, предпочтительно от 1/3 до 2/3 длины цепи их главной цепи.

Высокий процент, как правило, больше чем 75%, в особенности больше чем 80% компонентов с ответвлениями и низкий процент, как правило, меньше чем 25%, в особенности меньше чем 20% неразветвленных олефинов является высоко характерным для олефиновых смесей, полученных таким образом. Еще одной характеристикой является то, что преимущественно группы с (у-4) и (у-5) С атомами являются прикрепленными к местам разветвления главной цепи, причем у представляет собой число

атомов углерода мономера, используемого в процессе димеризации. Величина ($y-5$) = 0 означает, что боковые цепи отсутствуют.

Главная цепь смесей C₁₂-олефинов, полученных таким образом, предпочтительно имеет метильные или этильные группы в местах разветвления.

Положение метильной или этильной группы на главной цепи является также характеристическим. В случае монозамещения метильные или этильные группы находятся в положении $P = (n/2) - m$ главной цепи, причем n представляет собой длину главной цепи и m представляет собой число атомов углерода боковых групп, в то время как в случае дизамещения продуктов один заместитель располагается в положении P , а другой на смежном атоме углерода $P + 1$. Проценты монозамещенных продуктов (одно ответвление) в олефиновой смеси, полученной в соответствии с изобретением, характерно все находятся в интервале от 40 до 75 мас.%, а проценты двузамещенных компонентов находятся в интервале от 5 до 25 мас.%.

Кроме того, было найдено, что димеризационные смеси особенно удобны для дальнейшей дериватизации, когда положение двойной связи отвечает определенным требованиям. В этих предпочтительных олефиновых смесях, положение двойных связей относительно ответвлений характеризуется тем, что отношение "алифатических" атомов водорода к "олеиновым" атомам водорода находится в интервале $N_{\text{алиф.}} : N_{\text{олеф.}} = \text{от } (2*n - 0,5) : 0,5 \text{ до } (2*n - 1,9) : 1,9$, причем n представляет собой число атомов углерода олефина, полученного в процессе димеризации.

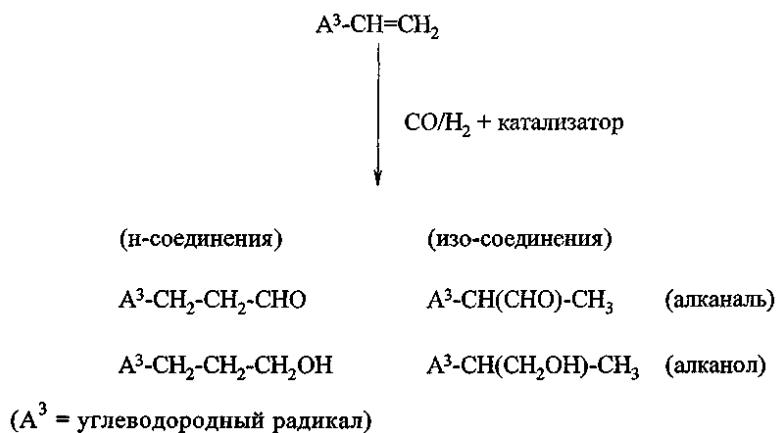
Атомы водорода, упомянутые как "алифатические", представляют собой атомы водорода прикрепленные к атомам углерода, не образующим часть C=C-двойной связи (Пи-связь), в то время как "олеиновые" атомы водорода, представляют собой атомы водорода прикрепленные к атому углерода, который принимает участие в формировании Pi-связи.

Особенно предпочтительными димеризационными смесями являются те, в которых соотношение $N_{\text{алиф.}} : N_{\text{олеф.}} = \text{от } (2*n - 1,0) : 1 \text{ до } (2*n - 1,6) : 1,6$.

Смеси олефинов, полученные таким образом, сначала гидроформилируют реакцией с монооксидом углерода и водородом в присутствии соответствующих катализаторов, предпочтительно кобальт- или родий-содержащих катализаторов с получением поверхностью-активных спиртов (оксоспиртов), разветвленных первичных спиртов.

Хороший обзор по методу гидроформилирования, включающий множество дополнительных ссылок, может быть найден, например, в обширном анализе Beller и др. в *Journal of Molecular Catalysis*, A104 (1995) 17-85 или в *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, т. A5 (1986), стр. 217 и сл., стр. 333, а также литература, на которую ссылаются.

Благодаря приведенной там исчерпывающей информации квалифицированный специалист также может гидроформилировать разветвленные олефины согласно изобретению. В этой реакции CO и водород подвергаются реакции присоединения с олеиновой двойной связью с получением смесей альдегидов и алканолов, как показано на схеме реакции ниже:



Молярное соотношение н- и изосоединений в реакционной смеси находится обычно в интервале от 1:1 до 20 : 1, в зависимости от условий реакции гидроформилирования и используемого катализатора. Гидроформилирование обычно выполняют при температуре в интервале от 90 до 200°C и при давлении CO/H₂ от 2,5 до 35 МПа (25-350 бар). Состав смеси монооксида углерода и водорода зависит от того, предназначена ли реакция для получения преимущественно алканалов или алканолов. Процесс целесообразно выполнять в интервале CO : H₂ от 10 : 1 до 1 : 10, предпочтительно от 3 : 1 до 1:3, причем интервал более низких парциальных давлений водорода выбирают, если необходимо получить алканалы, и интервал более высоких парциальных давлений водорода, например CO : H₂ = 1:2, выбирают, если необходимо получить алканолы.

Приемлемыми катализаторами являются, главным образом, соединения металлов общей формулы NM(CO)₄ или M₂(CO)₈, где M представляет собой атом металла, предпочтительно атом кобальта, родия

или рутения.

В основном, катализаторы или прекурсоры катализаторов, используемые в каждом случае, приводят к получению, в условиях гидроформилирования, каталитически активных частиц общей формулы $H_xM_y(CO)_zL_q$, в которой М представляет собой металл VIIIb группы, L представляет собой лиганд, который может быть фосфином, фосфитом, амином, пиридином или любым другим донорным соединением, также в полимерной форме, и q, x, y и z представляют собой целые числа, которые зависят от валентности и типа металла и от связывающей способности лиганда L, причем также возможно, что q обозначает 0.

Металл М представляет собой предпочтительно кобальт, рутений, родий, палладий, платину, осмий или иридий, в особенности кобальт, родий или рутений.

Примерами соответствующих соединений родия или комплексов являются соли родия (II) и родия (III), такие как хлорид родия (III), нитрат родия (III), сульфат родия (III), сульфат калий родия, карбоксилат родия (II), карбоксилат родия (III), ацетат родия (II), ацетат родия (III), оксид родия (III), соли родиевой (III) кислоты, такие как, например, трисаммониум гексахлорородат (III). Другими приемлемыми комплексами являются комплексы родия, такие как родийбискарбонилацетилацетонат, ацетилацетонатобисстиленродий (I).

Предпочтительно применяют родийбискарбонилацетилацетонат или ацетат родия.

Примерами приемлемых соединений кобальта являются хлорид кобальта (II), сульфат кобальта (II), карбонат кобальта (II), нитрат кобальта (II), их аминные или гидратные комплексы, карбоциклаты кобальта такие как ацетат кобальта, комплексы этилгексаноата кобальта, нафтаноата кобальта и капролактамата кобальта. Для этой цели могут также применяться карбонильные комплексы кобальта, такие как дикобальтотоктакарбонил, тетракобальтдодекакарбонил и гексакобальтгексадекакарбонил.

Вышеупомянутые соединения кобальта, родия и рутения в принципе известны и достаточно описаны в литературе или могут быть получены квалифицированным специалистом по аналогии с известными соединениями.

Гидроформилирование может быть выполнено с добавлением или без добавления инертных растворителей или разбавителей. Примерами соответствующих инертных добавок являются ацетон, метилэтанол, циклогексанон, толуол, ксилол, хлорбензол, метиленхлорид, гексан, петролейный эфир, ацетонитрил и высококипящие фракции, полученные при гидроформилировании продуктов димеризации.

Если содержание альдегида полученного продукта гидроформилирования чрезмерно высокое, его можно устраниТЬ простым гидрированием, например, применением водорода в присутствии никеля Реня или используя другие катализаторы, которые известны для реакций гидрирования, в частности катализаторов, содержащих медь, цинк, кобальт, никель, молибден, цирконий или титан. Большинство присутствующих альдегидных фракций гидрогенизируют с получением алканолов. Если необходимо полностью устраниТЬ альдегидную фракцию из реакционной смеси, то этого можно достичь, если необходимо, повторным гидрированием, например, используя боргидрид щелочного металла при особенно умеренных и экономических условиях.

Чистая смесь C_{13} -спирта согласно изобретению может быть получена из реакционной смеси, которую получают в процессе гидрирования, общепринятыми способами очистки, известными квалифицированному специалисту, в особенности путем фракционной перегонки.

Как правило, смеси C_{13} -спирта согласно изобретению имеют среднюю степень разветвления от 1 до 4, предпочтительно от 2,1 до 2,5, в особенности от 2,2 до 2,4. Степень разветвления определяют как число металлических групп в одной молекуле спирта минус 1. Средняя степень разветвления - среднее статистическое значение степеней разветвления молекул образца. Среднее число металлических групп в молекулах образца может быть легко определено при помощи Н-ЯМР спектроскопии. Для этого область сигнала, отвечающую протонам метила в спектре Н-ЯМР образца, делят на три и затем делят на область сигнала метиленовых протонов, если CH_2-OH группа делят на два.

Предпочтительными в пределах этого воплощения, которые основываются на C_{13} -оккоспиртах, являются в особенности те алcoxилаты спиртов, которые являются или этоксилированными или которые представляют собой блок алcoxилаты EO/PO типа.

Степень этоксилирования этоксилированных C_{13} -оккоспиртов для применения в соответствии с изобретением составляет, как правило, от 1 до 50, предпочтительно от 3 до 20 и в особенности от 3 до 10, главным образом от 4 до 10 и особенно от 5 до 10.

Степень алcoxилирования EO/PO блок алcoxилатов для применения в соответствии с изобретением, зависит от расположения блоков. Если PO блоки расположены на конце, соотношение между единицами EO и PO единицами составляет, как правило, по крайней мере 1, предпочтительно от 1 : 1 до 4 : 1 и в особенности от 1,5:1 до 3:1. Степень этоксилирования в этом случае составляет, как правило, от 1 до 20, предпочтительно от 2 до 15 и в особенности от 4 до 10, и степень пропоксилирования составляет, как правило, от 1 до 20, предпочтительно от 1 до 8 и в особенности от 2 до 5. Полная степень алcoxилирования, то есть сумма EO и PO единиц составляет, как правило, от 2 до 40, предпочтительно от 3 до 25 и в особенности от 6 до 15. В том случае, если наоборот, блоки EO расположены на конце, соотношение между PO блоками и блоками EO является менее критическим и составляет, как правило, от 1:10 до 3:1, предпочтительно от 1 : 1,5 до 1 : 6. В этом случае, степень этоксилирования составляет, как правило, от 1

до 20, предпочтительно от 2 до 15, в особенности от 4 до 10, и степень пропоксилирования составляет, как правило, от 0,5 до 10, предпочтительно от 0,5 до 6, в особенности от 1 до 4. Как правило, полная степень алкоксилирования составляет от 1,5 до 30, предпочтительно от 2,5 до 21 и в особенности от 5 до 14.

В соответствии с еще одним предпочтительным воплощением применяют алкоксилаты спиртов, которые основываются на C₁₀-оккоспиртах.

Аналогично термину "C₁₃-оккоспирт", который уже был объяснен выше, термин "C₁₀-оккоспирт" представляет смеси C₁₀-спирта, главный компонент которых формируется по крайней мере одним разветвленным C₁₀-спиртом (изодеканол).

Соответствующие смеси C₁₀-спирта можно в основном получать гидрированием гидроформилированного тримерного пропена. В частности, процесс можно выполнять в соответствии со следующей процедурой:

- a) пропены приводят во взаимодействие с соответствующим катализатором для олигомеризации,
- b) C₉-олефиновую фракцию выделяют из реакционной смеси,
- c) C₉-олефиновую фракцию гидроформилируют реакцией с монооксидом углерода и водородом в присутствии соответствующего катализатора и
- d) гидрогенизируют.

Конкретные воплощения этой процедуры приводят к результату по аналогии с воплощениями, описанными выше для гидрирования гидроформилированного тримерного бутена.

Из сказанного выше следует, что в частности C₁₃-оккоспирты или C₁₀-оккоспирты для использования в соответствии с изобретением основываются на олефинах, которые уже были в разветвленной форме. Другими словами, разветвления не могут быть отнесены только к одной реакции гидроформилирования, как в случае гидроформилирования прямо-цепных олефинов. В связи с чем степень разветвления алкоксилатов, которые используются в соответствии с изобретением, как правило, является большей за 1.

Как правило, алкоксилаты, которые применяются в соответствии с изобретением, имеют относительно небольшой краевой угол. Особенно предпочтительными алкоксилатами являются те, у которых краевой угол составляет меньше чем 120°, предпочтительно меньше чем 100°, при определении способом, известным *per se*, используя водный раствор, содержащий 2 мас.% алкоксилата на поверхности парафина.

Согласно одному аспекту поверхностно-активные свойства алкоксилатов зависят от природы и размещения группы алкоксилата. Поверхностное натяжение, которое может быть определено методом "висячей капли", алкоксилатов, применяемых в соответствии с изобретением, находится предпочтительно в интервале от 25 до 70 мН/м, в особенности от 28 до 50 мН/м, для раствора, содержащего 0,1 мас.% алкоксилата, и в интервале от 25 до 70 мН/м, в особенности от 28 до 45 мН/м, для раствора, включающего 0,5 мас.% алкоксилата. Алкоксилаты, которые применяют в соответствии с изобретением, таким образом квалифицируют как амфи菲尔ные вещества.

Соответственно, настоящее изобретение также касается композиций, включающих

- (a) по крайней мере один активный ингредиент для обработки растений и
- (b) по крайней мере один алкоксилированный разветвленный спирт.

Преимущественно, если компонент (b) составляет больше чем 1 мас.%, предпочтительно больше чем 5 мас.% и в особенности больше чем 10 мас.%, в перерасчете на суммарную массу композиции. С другой стороны, целесообразно, как правило, если компонент (b) составляет меньше чем 50 мас.%, предпочтительно меньше чем 45 мас.% и в особенности меньше чем 40 мас.%, в перерасчете на суммарную массу композиции.

Активный ингредиент (компонент (a)) может быть выбран из числа гербицидов, фунгицидов, инсектицидов, акарицидов, нематоцидов, и активных ингредиентов, регулирующих рост растений.

Гербицидные композиции защиты урожая могут содержать, например, один или больше следующих гербицидных защищающих урожай средств:

1,3,4-тиадиазолы, такие как бутидазол и ципразол, амиды, такие как аллидохлор, бензоилпропетил, бромобутид, хлортиамид, димепиперат, диметенамид, дифенамид, этобензанид, флампропметил, фозамин, изоксабен, моналид, наптalam, пронамид, пропанил, аминофосфорные кислоты, такие как биланофос, буминафос, глуфозинатаммония, глифосат, сулфосат, аминотиазолы, такие как амитрол, анилиды такие как анилофос, мефенацет, арилоксиалкановая кислота, такая как 2,4-D, 2,4-DB, кломепроп, дихлорпроп, дихлорпроп-Р, дихлорпроп-Р, фенопроп, флуорксипир, МСРА, МСРВ, мекопроп, мекопроп-Р, напропамид, напропанилид, трихлопир, бензойные кислоты, такие как хлорамбен, дикамба, бензотиадиазиноны, такие как бентазон, отбеливающие средства, такие как кломазон, дифлуфеникан, флуорохлоридон, флупоксам, флуридон, пиразолат, сулькотрион, карбаматы, такие как карбетамид, хлорбуфам, хлорпрофам, десмедилем, пенмедилем, вернолат, хинолинкарбоновые кислоты, такие как квинклорак, квинмерак, дихлорпропионовые кислоты, такие как далапон, дигидробензоураны, такие как этофамезат, дигидроуран-3-оны, такие как флуртамон, динитроанилины, такие как бенефин, бутралин, динитрамин, эталфуралин, флухлоралин, изопропалин, нитралин, оризалин, пендиметалин, продиамин, профлуралин, трифлуралин, динитрофенолы, такие как бромфеноксим, динозеб, динозебацетат, динотерб, DNOC, минотербацетат, дифениловые эфиры, такие как ацифлуорфеннатрия, аклонифен, бифенокс, хлорнитро-

фен, дифеноксурон, этоксифен, флуородифен, флуорогликофенэтил, фомезафен, фурилоксифен, лактофен, нитрофен, нитрофлуорфен, оксифлуорфен, дипиридилы, такие как циперкуат, дифензокуат-метилсульфат, дикуат, паракуатдихлорид, имидазолы, такие как изокарбамид, имидазолиноны, такие как имазаметапир, имазапир, имазаквин, имазетабнзметил, имазетапир, оксациазолы, такие как метазол, оксациаргил, оксациазон, оксирыны, такие как триифан, фенолы, такие как бромоксинил, иоксинил, феноксифеноксипропионовые сложные эфиры, такие как клодинафоп, цигалофопбутил, дихлофопметил, феноксапропэтил, феноксапроп-п-этил, фентиапропетил, флуазифопбутил, флуазифоп-п-бутил, галоксифопэтоксиэтил, галоксифопметил, галоксифоп-п-метил, изоксапирифоп, пропаквизафоп, квизалофопэтил, квизалофоп-п-этил, квизалофоптефурил, фенилуксусные кислоты, такие как хлорфенак, фенилпропионовые кислоты, такие как хлорофенпропметил, пр^и активные ингредиенты, такие как бензофенап, флумиклоракпентил, флумиоксазин, флумипропин, флуоропацил, пиразоксифен, салфентразон, тиадизимин, пиразолы, такие как нипираклофен, пиридазины, такие как хлоридазон, малеиновый гидразид, норфлуразон, пиридат, пиридинкарбоксильные кислоты, такие как клорирапид, дитиопир, пиклорам, тиазопир, пирамидиловые эфиры, такие как пиритиобаккислоты, пиритиобакнатрия, КИН-2023, КИН-6127, сульфонамиды, такие как флуметсулем, метосулем, триазолкарбоксамиды, такие как триазофенамид, урацилы, такие как бромацил, ленацил, тербацил, кроме того беназолин, бенфурезат, бенсулид, бензофлуор, бутамифос, кафенстрол, хлорталдиметил, цинметилин, дихлобенил, эндотал, флуорбентранил, мефлуидид, перфлуидон, пиперофос.

Предпочтительными гербицидными средствами защиты растений являются средства типа сульфонамочевины, такие как амидосульфурон, азимсульфурон, бенсульфуронметил, хлоримуронэтил, хлорсульфурон, цинкосульфурон, циклосульфамурон, этаметсульфуронметил, флаэасульфурон, галосульфуронметил, имазосульфурон, метсульфуронметил, никосульфурон, примисульфурон, просульфурон, пиразосульфуронэтил, римсульфурон, сульфометуронметил, тифенсалферонметил, триасульфурон, трибенуруон-метил, трифлусульфуронметил, тригосульфурон.

Кроме того, предпочтительными гербицидными средствами защиты растений являются средства циклогексенонового типа, такие как аллоксидим, клетодим, клопроксидим, циклоксидим, сетоксидим и траплоксидим.

Особенно предпочтительными гербицидными средствами защиты растений являются средства циклогексенонового типа такие как: тепралоксидим (ср. AGROW, No. 243, 11.3.95, стр. 21, калоксидим) и 2-(1-[2-{4-хлофенокси}пропилоксимино]бутил)-3-гидрокси-5-(2Н-тетрагидротиопиран-3-ил)-2-циклогексен-1-ин, и типа сульфонилмочевины, такие как Н-(((4-метокси-6-[трифторметил]-1,3,5-триазин-2-ил)амино)карбонил)-2-(трифторметил)бензенсульфонамид.

Фунгицидные композиции включают один или больше, например, следующих фунгицидных активных ингредиентов: сера, дитиокарбаматы и их производные, такие как диметилдитиокарбамат железа (III), диметилдитиокарбамат цинка, этиленбисдитиокарбамат цинка, этиленбисдитиокарбамат марганца, марганец цинк этилендиаминбисдитиокарбамат, тетраметилтиурам дисульфиды, аммиачный комплекс цинк (N,N-этиленбисдитиокарбамата), аммиачный комплекс цинк (N,N'-пропиленбисдитиокарбамата), цинк (N,N'-пропиленбисдитиокарбамат), N,N'-полипропиленбис(тиокарбамоил) дисульфид.

Нитропроизводные, такие как динитро (1-метилгептил)фенилкрутонат, 2-втор-бутил-4,6-динитрофенил 3,3-диметилакрилат, 2-втор-бутил-4,6-динитрофенилизопропил карбонат, дизопропил 5-нитроизофталат;

гетероциклические вещества, такие как 2-гептадецил-2-имидазолин ацетат, 2,4-дихлор-6-(о-хлоранилино)-s-триазин, О,О-диэтил фталимидофосфонотиоат, 5-амино-1-[бис(диметиламино)-фосфинил]-3-фенил-1,2,4-триазол, 2,3-дициано-1,4-дитиоантрахинон, 2-тио-1,3-дитиоло[4,5-б]хиноксалин, метил 1-(бутилкарбамоил)-2-бензимидазолкарбамат, 2-метоксикарбонил-аминобензимидазол, 2-(2-фурил)бензимидазол, 2-(4-тиазолил)бензимидазол, N-(1,1,2,2-тетрахлорэтилио)тетрагидрофталимид, N-трихлорметилтиотетрагидрофталимид, N-трихлорметилтиофталимид, N-дихлорфторметилтио-N',N'-диметил-N-фенилсульфодиамид, 5-этокси-3-трихлорметил-1,2,3-тиадиазол, 2-тиоцианатометилтиобензотиазол, 1,4-дихлор-2,5-диметоксибензен, 4-(2-хлорофенилгидразоно)-3-метил-5-изоксазолон, пиридин-2-тиол 1-оксид, 8-гидроксихинолин или его медная соль, 2,3-дигидро-5-карбоксанилидо-6-метил-1,4-оксатиин, 2,3-дигидро-5-карбоксанилидо-6-метил-1,4-оксатиин 4,4-диоксид, 2-метил-5,6-дигидро-4Н-пиран-3-карбоксанилид, 2-метилфуран-3-карбоксанилид, 2,5-диметилфуран-3-карбоксанилид, 2,4,5-триметилфуран-3-карбоксанилид, N-циклогексил-2,5-диметилфуран-3-карбоксамид, N-циклогексил-N-метокси-2,5-диметилфуран-3-карбоксамид, 2-метилбензанилид, 2-йодбензанилид, N-формил-N-морфолин-2,2,2-трихлороэтилацеталь, пиперазин-1,4-диилбис-1-(2,2,2-трихлорэтил) формамид, 1-(3,4-дихлоранилино)-1-формиламино-2,2,2-трихлорэтан, 2,6-диметил-N-тридесилморфолин или его соли, 2,6-диметил-N-циклогексилморфолин или его соли, N-[3-(п-трет-бутилфенил)-2-метилпропил]-цис-2,6-диметилморфолин, N-[3-(п-трет-бутилфенил)-2-метилпропил]пиридин, 1-[2-(2,4-дихлорофенил)-4-этил-1,3-диоксолан-2-илэтил]-1Н-1,2,4-триазол, 1-[2-(2,4-дихлорофенил)-4-н-пропил-1,3-диоксолан-2-илэтил]-1Н-1,2,4-триазол, N-(н-пропил)-N-(2,4,6-трихлорофенокси-этил)-N'-имидазолилмочевина, 1-(4-хлорофенокси)-3,3-диметил-1-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)-2-бутанон, 1-(4-хлорфенокси)-3,3-диметил-1-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)-2-бутанон, (2RS,3RS)-1-[3-(2-хлорфенил)-2-(4-

фторфенил)оксиран-2-илметил]-1Н-1,2,4-триазол, α-(2-хлорфенил)-α-(4-хлорфенил)-5-пиримидин-метанол, 5-бутил-2-диметиламино-4-гидрокси-6-метилпиримидин, бис(п-хлорофенил)-3-пиридинметанол, 1,2-бис(3-этоксикарбонил-2-тиоуреидо)бензол, 1,2-бис(3-метоксикарбонил-2-тиоуреидо)бензол, стробилурины, такие как метил Е-метоксиимино-[α-(o-толилокси)-o-толил]ацетат, метил Е-2-{2-[6-(2-цианофенокси)пиримидин-4-илокси]фенил}-3-метоксиакрилат, N-метил-Е-метоксиимино-[α-(2-феноксифенил)ацетамид, N-метил-Е-метоксиимино-[α-(2,5-диметилфенокси)-o-толил]ацетамид, анилинопиримидины, такие как N-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)анилин, N-[4-метил-6-(1-пропинил)пиримидин-2-ил]анилин, N-[4-метил-6-циклопропилпиримидин-2-ил]анилин, фенилпирролы такие как 4-(2,2-дифтор-1,3-бензодиоксол-4-ил)пиррол-3-карбонитрил, циннамамиды, такие как 3-(4-хлорофенил)-3-(3,4-диметоксифенил)акрилоилморфолин, и множество фунгицидов, таких как додекилгуанидин ацетат, 3-[3-(3,5-диметил-2-оксициклогексил)-2-гидроксиэтил]глутаримид, гексахлорбензол, метил N-(2,6-диметилфенил)-N-(2-фуроил)-DL-аланинат, DL-N-(2,6-диметилфенил)-N-(2'-метоксиацетил)аланина метиловый сложный эфир, N-(2,6-диметилфенил)-N-хлорацетил-D,L-2-амиnobутиrolактон, DL-N-(2,6-диметилфенил)-N-(ацетилфенил)аланин метиловый сложный эфир, 5-метил-5-винил-3-(3,5-дихлорфенил)-2,4-диоксо-1,3-оксазолидин, 3-[3,5-дихлорфенил-(5-метил-5-метоксиметил]-1,3-оксазолидин-2,4-дион, 3-(3,5-дихлорфенил)-1-изопропилкарбамоилгидантоин, N-(3,5-дихлорфенил)-1,2-диметилциклопропан-1,2-дикарбоксимид, 2-циано-[N-(этиламинокарбонил)-2-метоксиимино]ацетамид, 1-[2-(2,4-дихлорфенил)пентил]-1Н-1,2,4-триазол, 2,4-дифтор-а-(1Н-1,2,4-триазолил-1-метил)бензидирил спирт, N-(3-хлор-2,6-динитро-4-трифторметилфенил)-5-трифторметил-3-хлор-2-аминопиридин, 1-((бис(4-фторфенил)метилсилил)метил)-1Н-1,2,4-триазол.

Приемлемыми регуляторами роста является, например, группа гибереллинов. Они включают, например, гибереллины GA₁, GA₃, GA₄, GA₅ и GA₇ и т.п., и соответствующие экзо-16,17-дигидрогибереллины и их производные, например, сложные эфиры с C₁-C₄-карбоксильными кислотами.

Предпочтительным в соответствии с изобретением являются экзо-16,17-дигидро-GA₅-13-ацетат.

В соответствии с одним воплощением настоящего изобретения активный ингредиент компонент (а) состоит, по существу, из одного или больше следующих предпочтительных активных ингредиентов: бензазон, дифензокуат, пендиметалин, квинклорак, циклоксидим, квинмерак, сетоксидим, синидонэтил, мекопроп, мекопроп-Р, дихлорпроп, хлоридазон, дикамба, метобромурон, профоксидим, тритосульфурон, дифлуфензопир, S-диметенамид, цианазин, пиколинаfen, циклосульфамурон, имазаметабензметил, имазаквин, ацифлуорfen, никосульфурон, сера, дитианон, тридеморф, метирам, нитросал-изопропил, тиофаннатметил, метолахлор, трифорин, сирбендин, винклозолин, додин, фенпропиморф, эпоксиконазол, крезоксим-метил, пираклостробин, димоксистробин, циазофамид, феноксалин, диметоморф, метконазол, диметоат, хлорфенвинфос, форат, фенбутатин оксид, хорфенапир, симазин, бенсульфорон, флуфеноксурон, терфлубензурон, альфа-циперметрин, циперметрин, гидрамехилон, тербуфос, темефос, галофенозид, флокоумаfen, трайазамат, флацитринат, гекситиазокс, дазомет, хлорохолин хлорид, мепикуат-хлорид, прогексадион-кальций, или из одного или большего количества следующих особенно предпочтительных активных ингредиентов: метазахлор, паракуат, глюфозат, имазетафир, тепралоксидим, имазапик, имазамокс, ацетохлор, атразин, тебуфенирад, трифлуралин, пиридабен.

В частности, настоящее изобретение относится к композициям, включающим высокий процент активного ингредиента (концентраты). Таким образом, как правило, компонент (а) составляет больше чем 10 мас.%, предпочтительно больше чем 15 мас.% и в особенности больше чем 20 мас.% суммарной массы композиции. С другой стороны, как правило, компонент (а) преимущественно составляет меньше чем 80 мас.%, предпочтительно меньше чем 70 мас.% и в особенности меньше чем 60 мас.% суммарной массы композиции.

Кроме того, композиции согласно изобретению могут включать вспомогательные вещества и/или добавки, которые традиционно применяются при получении композиций, используемых для агротехнических применений, в особенности в области защиты урожая. Они включают, например, поверхностно-активные вещества, диспергаторы, увлажнители, загустители, органические растворители, косольвенты, противовспениватели, карбоновые кислоты, консервирующие средства, стабилизаторы и т.п.

В соответствии с особым воплощением настоящего изобретения композиции включают по крайней мере одно (дополнительное) поверхностно-активное вещество в качестве поверхностно-активного компонента (с). В этом контексте, термин "поверхностно-активное вещество" относится к межповерхностно- или поверхностно-активным веществам.

Компонент (с) добавляют в частности в форме диспергатора, или эмульгатора, главным образом для диспергирования твердого вещества в супензионных концентратах. Кроме того, доли ингредиента (с) могут действовать как увлажнители.

Поверхностно-активные вещества, которые могут применяться, в принципе, являются анионными, катионными, амфотерными и неионогенными поверхностно-активными веществами, включая полимерные поверхностно-активные вещества и поверхностно-активные вещества с гетероатомами в гидрофобной группе.

Анионные поверхностно-активные вещества включают, например, карбоксилаты, в частности ще-

лочных металлов, щелочно-земельных металлов и солей аммония жирных кислот, например стеарат калия, которые также обычно упоминаются как мыла; ацилглутаматы; сарказинаты, например натрийлаурил сарказинат; таураты; метилцеллюлозы; алкилфосфаты, в особенности алкильные сложные эфиры моно- и дифосфорной кислоты; сульфаты, в особенности алкильные сульфаты и алкилэфирсульфаты; сульфонаты, кроме того, алкилсульфонаты и алкиларилсульфонаты, в особенности арилсульфоновые кислоты и алкилзамещенные арилсульфоновые кислоты щелочных металлов, щелочно-земельных металлов и солей аммония, алкилбензолсульфоновые кислоты, такие как, например, лигносульфоновая кислота и фенолсульфоновая кислота, нафтилин- и дигидрофенитиансульфоновая кислота, или додецилбензолсульфонаты, алкилнафтиансульфонаты, сульфонаты алкилметил сложного эфира, конденсаты сульфированного нафтилина и его производных с формальдегидом, конденсаты нафталенсульфоновой кислоты, фенол- и/или фенолсульфоновые кислоты с формальдегидом или с формальдегидом и мочевиной, моно- или диалкил сульфосукцинаты; протеин гидролизаты и лигнин-сульфит сточные воды. Вышеупомянутые сульфоновые кислоты преимущественно применяются в форме их нейтральных или, если приемлемо, основных солей.

Катионные поверхностно-активные вещества включают, например, кватернизованные аммониевые соединения, в особенности алкилтриметиламмониум галогениды, диалкилдиметиламмониум галогениды, алкилтриметиламмониум алкилсульфаты, диалкилдиметиламмониум алкилсульфаты и пиридиновые и имидазолиновые производные, в особенности алкилпиридиниум галогениды.

Неионогенные поверхностно-активные вещества включают, например, дополнительные алcoxилаты, главным образом этоксилаты, и неионогенные поверхностно-активные вещества, в особенности

полиоксиэтиленовые сложные эфиры жирных спиртов, например полиоксиэтиленовый ацетат лаурилового спирта,

алкилполиоксиэтиленовые эфиры и алкилполиоксипропиленовые эфиры, например, линейных жирных спиртов, полиоксиэтиленовые эфиры алкиларильных спиртов, например октилфенол полиоксиэтиленовый эфир,

алcoxилированные животные и/или растительные жиры и/или масла, например, этоксилаты кукурузного масла, этоксилаги касторового масла, этоксилаты твердых жиров,

сложные эфиры глицерина такие как, например, моностеарат глицерина,

алcoxилаты жирных спиртов и алcoxилаты оксоспиртов, в частности линейного типа $P_5O-(R_3O)_s(R_4O)_sR_{20}$, где R_3 и R_4 независимо друг от друга = C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 и $R_{20} = H$, или C_1-C_{12} -алкил, $R_5 = C_3-C_{30}$ -алкил или C_6-C_{30} -алкенил, s и s независимо друг от друга принимают значения от 0 до 50, где один из них должен отличаться от 0, и полиоксиэтиленовый эфир олеилового спирта,

алcoxилаты алкилфенолов такие как, например, этоксилированный изооктилфенол, октилфенол или нонилфенол, трибутилфенил полиоксиэтиленовый эфир,

алcoxилаты жирных аминов, алcoxилаты амидов жирных кислот и алcoxилаты диэтаноламидов жирных кислот, в особенности их этоксилаты,

сахарные поверхностно-активные вещества, сложные эфиры сорбитола такие как, например, сорбитацетатные сложные эфиры жирных кислот (моноолеат сорбитацетата, тристеарат сорбитацетата), полиоксиэтиленовые сорбитацетатные сложные эфиры жирных кислот, алкилполиглюкозиды, N-алкилглюконамиды,

алкилметилсульфоксиды,

алкилдиметилфосфиноксиды, такие как, например, тетрадецилдиметилфосфиноксид.

Амфотерные поверхностно-активные вещества включают, например, сульфобетаины, карбоксибетаины и алкилдиметиламин оксиды, например тетрадецилдиметиламиноксид.

Полимерные поверхностно-активные вещества включают, например, ди-, три- и мультиблочные полимеры такие как $(AB)_n$, АВА и ВАВ, например необязательно закрытые на конце этиленоксид/пропиленоксид блок-сополимеры, например этилендиамин-ЕО/РО блок-сополимеры, полистирол блок-полиэтиленоксид, и АВ гребнеобразные полимеры, например, полиметакрилат гребнеобразный полиэтиленоксид.

Дополнительными поверхностно-активными веществами, которые следует отметить в настоящем контексте в качестве примера, являются перфторированные поверхностно-активные вещества, кремний-органические поверхностно-активные вещества, например, полиэфир-модифицированные силоксаны, фосфолипиды такие как, например, лецитин или химически модифицированные лецитины, аминокислотные поверхностно-активные вещества, например N-лаурилглутамат, и поверхностно-активные гомо- и сополимеры, например, поливинилпирролидон, полиакриловые кислоты в форме их солей, поливиниловый спирт, полипропиленоксид, полиэтиленоксид, малеиновый ангидрид/изобутен сополимеры и винилпирролидон/винилацетатные сополимеры.

Если не указано иначе, алкильные цепи вышеупомянутых поверхностно-активных веществ являются линейными или разветвленными радикалами, которые обычно имеют от 8 до 20 атомов углерода.

Дополнительное поверхностно-активное вещество, что касается ингредиента (с), предпочтительно выбирают из числа неионогенных поверхностно-активных веществ. Предпочтительными из числа неионогенных поверхностно-активных веществ, в частности, являются те, которые имеют значения HLB в пределах от 2 до 16, предпочтительно от 5 до 16, в особенности от 8 до 16.

Как правило, компонент (с) - если он присутствует - составляет меньше чем 50 мас.%, предпочтительно меньше чем 15 мас.% и в особенности меньше чем 5 мас.% суммарной массы композиции.

В соответствии с особым воплощением настоящего изобретения композиции включают по крайней мере одно дополнительное вспомогательное вещество в качестве компонента (д).

Компонент (д) может отвечать разнообразным целям. Квалифицированный специалист общепринятым способом выбирает приемлемые вспомогательные вещества, которые отвечали бы требованиям.

Например, дополнительные вспомогательные вещества выбирают из (д1) растворителей или разбавителей; (д2) эмульгаторов, агентов замедленного высвобождения, pH буферов, противовспенивателей.

Помимо воды композиции могут включать дополнительные растворители растворимых компонентов или разбавители нерастворимых компонентов композиции.

Примерами, которые являются в принципе приемлемыми, являются минеральные масла, синтетические масла, растительные масла и животные масла, и низкомолекулярные гидрофильные растворители такие как спирты, эфиры, кетоны и т.п.

Поэтому те растворители, которые необходимо отметить, представляют собой, во-первых, аprotонные или аполярные растворители или разбавители, такие как фракции минерального масла с точкой кипения от средней до высокой, например, керосин и дизельное топливо, кроме того, дегтярные масла, углеводороды, парафиновые масла, например, C₈-C₃₀-углеводороды н- или изоалканового ряда или их смеси, необязательно гидрогенированные или частично гидрогенированные ароматические соединения или алкил ароматические соединения бензолового или нафтилового ряда, например, ароматические или циклоалифатические C₇-C₁₈-углеводородные соединения, алифатические или ароматические сложные эфиры карбоновой кислоты или сложные эфиры дикарбоновой кислоты, или жиры или масла растительного или животного происхождения, такие как моно-, ди- и триглицериды, в чистой форме или в форме смеси, например, в виде масляных экстрактов природных материалов, например, оливкового масла, масла сои, подсолнечного масла, касторового масла, кунжутного масла, кукурузного масла, масла земляного ореха, рапсового масла, льняного масла, миндального масла, касторового масла, сафлорового масла, и их рафинатов, например, их гидрогенированные или частично гидрогенированные продукты и/или их сложные эфиры, в особенности метиловые и этиловые сложные эфиры.

Примерами C₈-C₃₀-углеводородов н- или изоалканового ряда являются н- и изооктан, декан, гексадекан, октадекан, эйкозан, и предпочтительно углеводородные смеси такие как вазелиновое масло (вазелиновое масло технического сорта может содержать приблизительно до 5% ароматических веществ) и C₁₈-C₂₄ смесь, которая является коммерчески доступной от Техасо под названием Spraytex oil.

Ароматические или циклоалифатические от C₇-C₁₈ углеводородные соединения включают, в частности, ароматические или циклоалифатические растворители из ряда алкилароматических соединений. Эти соединения могут быть негидрогенизованными, частично негидрогенизованными или полностью негидрогенизованными. Такие растворители включают, в частности, моно-, ди- или триалкилбензолы, моно-, ди- или триалкилзамещенные тетралины, и/или моно-, ди-, три- или тетраалкилзамещенные нафтилины (алкил представляет собой предпочтительно C₁-C₆-алкил). Примерами таких растворителей являются толуол, о-, м-, п-ксилол, этилбензол, изопропилбензол, трет-бутилбензол и смеси, такие как Exxon продукты, продаваемые под названиями Shellsol и Solvesso, например Solvesso 100, 150 и 200.

Примерами приемлемых монокарбоксильных сложных эфиров являются олеиновые сложные эфиры, в частности метилолеат и этилолеат, лауриловые сложные эфиры, в особенности 2-этилгексиллаурат, октиллаурат и изопропиллаурат, изопропилмиристат, пальмитиновые сложные эфиры, в особенности 2-этилгексилпальмитат и изопропилпальмитат, стеариновые сложные эфиры, в особенности н-бутилстеарат и 2-этилгексил 2-этилгексаноат.

Примерами приемлемых дикарбоновых сложных эфиров являются адипиновые сложные эфиры, в особенности диметиладипат, ди-н-бутиладипат, ди-н-октиладипат, ди-изооктиладипат, также упомянутые как бис(2-этилгексил)адипат, ди-н-нониладипат, дизонониладипат и дитридециладипат; сукциновые сложные эфиры, в особенности ди-н-октилсукцинат и диизооктилсукцинат, и ди(изононил)циклогексан 1,2-дикарбоксилат.

Как правило, указанные выше аprotонные растворители или разбавители составляют меньше чем 80 мас.%, предпочтительно меньше чем 50 мас.% и в особенности меньше чем 30 мас.% суммарной массы композиции. Некоторые из этих аprotонных растворителей или разбавителей могут также обладать свойствами адьюванта, то есть в частности синергетическими свойствами. Это относится в особенности к указанным моно- и дикарбоновым сложным эфирам. С этой точки зрения, такие адьюванты, возможно в форме части дополнительной композиции (автономный продукт), могут также смешиваться с аллоксилатами спиртов согласно изобретению или с композициями, включающими их, в приемлемое время, как правило, незадолго до применения.

Во-вторых, растворители или разбавители, которые следует отметить, представляют собой протонные или полярные растворители или разбавители, например C₂-C₈-моноспирты, такие как этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, терт-бутанол, циклогексанол и 2-этилгексанол, C₃-C₈-кетоны, такие как диэтилкетон, трет-бутилметилкетон и циклогексанон, и аprotонные амины, такие как N-метил- и N-октилпирролидон.

Как правило, указанные выше протонные или полярные растворители или разбавители составляют меньше чем 80 мас.%, предпочтительно меньше чем 50 мас.% и в особенности меньше чем 30 мас.% суммарной массы композиции.

Могут также применяться ингибиторы седиментации, в особенности для суспензионных концентратов. Их главной целью является реологическая стабилизация. Продукты, которые должны быть упомянуты в этом контексте, представляют собой, в частности, минеральные продукты, например бентониты, тальциты и геркториты.

Другие добавки, которые следует отметить, могут быть найдены, например, среди минеральных соляных растворов, которые применяются для восстановления дефицитов питательных и микроэлементов, нефитотоксических масел, и масляных концентратов, противосдвижных реагентов, противовспенивателей, в особенности продуктов кремний-органического типа таких как, например Silicon SL, который предлагается Wacker, и т.п.

Композиции могут присутствовать в форме эмульгируемых концентратов (ЭК), супоэмulsionий (СЭ), эмульсий масло-в-воде (М/В), эмульсий вода-в-масле (В/М), водного суспензионного концентрата, масляного суспензионного концентрата (СК), микроэмulsionий (МЭ) и т.п.

Композиции могут быть получены способом, известным *per se*. С этой целью, по крайней мере, некоторые из компонентов объединяют. Необходимо учесть, что могут применяться продукты, в особенности коммерчески доступные продукты, составные части которых могут содействовать с различными ингредиентами. Например, специфическое поверхностно-активное вещество может быть растворено в аprotонном растворителе так, чтобы этот продукт мог содействовать с другими ингредиентами. Кроме того, в некоторых случаях также можно вводить незначительные количества менее желательных веществ вместе с коммерчески доступными продуктами. Как правило, продукты, которые были примешаны к смеси, затем должны быть смешаны друг с другом полностью, с получением гомогенной смеси и, если приемлемо, измельчены, например, в случае суспензий.

Смешивание может быть выполнено способом, известным *per se*, например, гомогенизацией с применением соответствующих устройств, таких как KPG мешалки или магнитные мешалки.

Измельчение также является процессом, известным *per se*. Используемые измельчающие элементы могут быть изготовлены из стекла или могут быть другими минеральными или металлическими измельчающими элементами, как правило с размером от 0,1 до 30 мм и в особенности 0,6-2 мм. Как правило, смесь измельчают, пока не будет достигнут желательный размер частиц.

В основном, измельчение может быть выполнено как рециркуляционный процесс, то есть путем непрерывной циклической работы SC, или как периодический процесс, то есть полный и повторяющийся процесс обработки партии.

Измельчение может быть выполнено с помощью обычных грануляторов, шаровых мельниц или мельниц с мешалкой, например, в Dymotühle mill (Bachofen), с объемами партии, например от 0,5 до 1 л в том, что известно как обработка партии. После нескольких проходов, в особенности 4-6 проходов (суспензия прокачивается через мельницу при помощи перистальтического насоса), оценка под микроскопом показывает средние размеры частиц от 0,5 до 10 мк.

Как правило, композиции разбавляются общепринятым способом до получения формы, которая является подходящей для применения. Разбавление водой или другими аprotонными растворителями, например методом бакового смешивания, является предпочтительным. Применение в форме суспензии является предпочтительным. Нанесение может осуществляться в до- или послевходовой период. Нанесение в послевходовой период имеет особые преимущества.

Применение согласно изобретению также охватывает применение алcoxилатов согласно изобретению в качестве "автономных" продуктов. С этой целью, алcoxилаты получают соответствующим способом и добавляют незадолго до использования к композиции, которую необходимо наносить.

Особенные преимущества получают главным образом при выполнении спреевой обработки. Общепринятая спреевая смесь, которую используют в виде баковой смеси, включает разбавление композиций согласно изобретению, которые уже включают по крайней мере один алcoxилированный разветвленный спирт или дополнительные продукты обработки растений с добавлением по крайней мере одного алcoxилированного разветвленного спирта в качестве "автономного" продукта с водой для нанесения, на гектар, приблизительно от 0,01 до 10, предпочтительно приблизительно от 0,05 до 5, в особенности от 0,1 до 1 кг по крайней мере одного алcoxилата согласно изобретению.

Для целей настоящего описания, термины алкил охватывают линейные или разветвленные углеводородные группы, такие как метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, втор-бутил, трет-бутил, н-пентил, н-гексил, н-октил, 2-этилгексил, н-нонил, изононил, н-децил, изодецил, н-ундекил, изоундекил, н-додецил, изододецил, н-тридекил, изотридекил, стерил, н-эйкозил, предпочтительно, если не указано иначе, имеющие 1-8, в особенности 1-6 и особенно предпочтительно 1-4 атомов углерода в случае радикалов с короткими цепочками, и 5-30, в особенности 12-24 и особенно предпочтительно 8-20 атомов углерода в случае радикалов с длинными цепочками. Разветвленные радикалы с длинными цепочками включают главным образом 2-этилгексил, изононил, изодецил, такие как 2-пропилгептил, изоундекил, изододецил, и изотридекил, такие как 2,4,8-тетраметил-1-нонил, 3,4,6,8-тетраметил-1-нонил и

5-этил-4,7-диметил-1-нонил.

Для целей настоящего описания количества в основном относятся к суммарной массе композиции, если не указано иначе. Как правило, термин "существенно" относится в соответствии с изобретением к процентному содержанию по крайней мере 80%, предпочтительно по крайней мере 90% и в особенности, по крайней мере 95%.

Более детально изобретение проиллюстрировано примерами, которые следуют ниже:

Примеры получения

Стандартные примеры 1-5. Получение алкоксилатов (а)-(е)

Стандартный пример 1. 2-Пропилгептанол + 7 ЕО (а)

711 г 2-пропилгептанола (соответствует 4,5 молям) вместе с 2,0 г гидроксида калия в качестве катализатора алкоксилирования вводят в автоклав. После стадии дегидратации, 1386 г этиленоксида (соответствует 31,5 молям) непрерывно пропускают при 150°C. Чтобы закончить реакцию, перемешивание продолжают в течение 1 ч при той же температуре. Это приводит к получению 2080 г указанного выше продукта (а).

Стандартный пример 2. Изотридеканол (основание: тримерный бутен) + 6 ЕО + 3 РО (б)

700 г изотридеканола (соответствует 3,5 молям) вместе с 4,0 г гидроксида калия в качестве катализатора алкоксилирования вводят в автоклав. После стадии дегидратации 924 г этиленоксида (соответствует 21,0 молям) непрерывно пропускают при температуре от 110 до 120°C. Чтобы закончить реакцию, перемешивание продолжают в течение 1 ч при той же самой температуре. Затем температуру поднимают до 150°C, и 609 г пропиленоксида (соответствует 10,5 молям) непрерывно добавляют в реактор. При постоянном давлении температуру поддерживают в течение двух часов, чтобы закончить реакцию. Это приводит к получению 2210 г указанного выше продукта (б).

Стандартный пример 3. Изодеканол +10 ЕО + 1,5 пентеноксида (с)

474 г изодеканола (соответствует 3,0 молям) вместе с 4,5 г гидроксида калия в качестве катализатора алкоксилирования вводят в автоклав. После стадии дегидратации 1320 г этиленоксида (соответствует 30,0 молям) непрерывно пропускают при 10 до 120°C. Чтобы закончить реакцию перемешивание продолжают в течение 1 ч при той же самой температуре. Затем температуру поднимают до 160°C и 387 г пентеноксида (соответствует 4,5 молям) непрерывно добавляют в реактор. При постоянном давлении температуру поддерживают в течение двух часов, чтобы закончить реакцию. Это приводит к получению 2180 г указанного выше продукта (с).

Стандартный пример 4. Изодеканол + 3 ЕО (д)

1106 г изодеканола (соответствует 7,0 молям) вместе с 1,0 г гидроксида калия в качестве катализатора алкоксилирования вводят в автоклав. После стадии дегидратации 924 г этиленоксида (соответствует 21,0 молям) непрерывно пропускают при 150°C. Чтобы закончить реакцию, перемешивание продолжают в течение 1 ч при той же температуре. Это приводит к получению 2010 г указанного выше продукта (д).

Стандартный пример 5. Изотридеканол (основание: тримерный бутен) + 3 ЕО (е)

1200 г изотридеканола (соответствует 6,0 молям) вместе с 2,0 г гидроксида калия в качестве катализатора алкоксилирования вводят в автоклав. После стадии дегидратации 792 г этиленоксида (соответствует 18,0 молям) непрерывно пропускают при 150°C. Чтобы закончить реакцию, перемешивание продолжают в течение 1 ч при той же температуре. Это приводит к получению 1970 г указанного выше продукта (е).

Пример 1. Гербицидная эффективность композиций бентазона

Алкоксилаты применяют методом баковых смесей вместе с Базаграном (Basagran) (480 г/л бентазона) или BAS 635 Н (71,4 мас.% тритосульфурана). Норма внесения на га составляет 0,250 кг бентазона или 8 г/га тритосульфурана и 0,125 кг а.с./га алкоксилата согласно изобретению или 0,250 кг/га сравнивательного адьюванта Atplus 411F (смесь минеральное масло/поверхностно-активное вещество; Uniqema). Эффект гербицидов оценивали в тепличном эксперименте. Используемым тестовым растением была белая лебеда (*Chenopodium album*; CHEAL) и обыкновенный вьюнок пурпурный (*Pharbitis album*; PHAAL).

Растения высевали непосредственно или высаживали рассаду при нормах 3-15 растений на горшок. Активный ингредиент применяют, когда растения достигают 5-16 см в высоту. Использованными тестовыми контейнерами являются пластмассовые резервуары, содержащие суглинистый песок и приблизительно 3%-ный гумус в качестве основы. Поверхностно-активные вещества применяют методом баковых смесей путем послевсходового опыления в автоматизированной камере для распыления с поливом водой в норме 400 л на гектар. Экспериментальный период составлял от 6 дней до 4 недель. Оценку выполняли, используя шкалу от 0 до 100%. 0% указывает на отсутствие повреждения, 100% указывает на полное уничтожение.

Результаты оценки сведены в табл. 1 и 2, которые следуют ниже.

Таблица 1

Адьювант	Бентазон (кг/га)	Адьювант (кг/га)	CHEAL
-	0,250	-	23 %
а	0,250	0,125	92 %
б	0,250	0,125	93 %
с	0,250	0,125	92 %
д	0,250	0,125	92 %
е	0,250	0,125	96 %
Сравнение	0,250	0,250	50 %

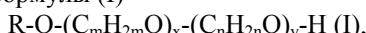
Таблица 2

Адьювант	Тритосульфурон (кг/га)	Адьювант (кг/га)	CHEAL	PHAAL
-	0,250	-	35 %	48 %
а	0,250	0,125	90 %	65 %
б	0,250	0,125	92 %	65 %
с	0,250	0,125	90 %	68 %
д	0,250	0,125	92 %	65 %
е	0,250	0,125	90 %	73 %
Сравнение	0,250	0,250	90 %	62 %

Можно отчетливо увидеть, что композиции с алкоксилатами согласно изобретению значительно более эффективны, чем сравнительная композиция без адьюванта, или чем сравнительная композиция, которая содержит только Atplus 411 F вместо алкоксилатов согласно изобретению.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Применение по меньшей мере одного алкоксилированного C_{13} -оккоспирта или C_{10} -оккоспирта, выбранный из алкоксилатов спирта формулы (I)



в которой R представляет собой изотридецил или изодецил;

$x+y$ принимает значение от 1 до 100, и

$m=2$, $n=3$, значение x больше чем 0 и значение y больше чем 0; или

$m=3$, $n=2$, значение x больше чем 0 и значение y больше чем 0; или

$m=2$, $n=5$, значение x больше чем 0 и значение y больше чем 0; или

$m=5$, $n=2$, значение x больше чем 0 и значение y больше чем 0; или

в качестве адьюванта при обработке растений.

2. Применение по п.1, где $m=2$, $n=3$, x принимает значение от 4 до 10; y принимает значение от 2 до 5, соотношение x к y составляет от 1,5:1 до 3:1, и сумма x и y составляет от 6 до 15.

3. Применение по п.1, где $m=3$, $n=2$, x принимает значение от 1 до 4, y принимает значение от 4 до 10, соотношение x к y составляет от 1,5:1 до 1:6, и сумма x и y принимает значение от 5 до 14.

4. Применение по п.1, где $m=2$, $n=5$, x принимает значение от 6 до 15, y принимает значение от 0,5 до 2, соотношение x к y составляет от 4:1 до 5:1, и сумма x и y принимает значение от 6,5 до 17.

5. Применение по п.1, где $m=5$, $n=2$, x принимает значение от 0,5 до 2, y принимает значение от 5 до 15, соотношение x к y составляет от 1:25 до 1:5, и сумма x и y принимает значение от 5,5 до 17.

6. Применение по любому из пп.1-5, где спирт представляет собой C_{13} -оккоспирт, имеющий степень разветвления от 1 до 4.

7. Применение по п.6, где C_{13} -оккоспирт получен в результате гидрирования гидроформилированного тримерного бутена или гидрирования гидроформилированного тримерного гексена.

8. Применение по п.7, где степень разветвления C_{13} -оккоспирта составляет от 2,1 до 2,5.

9. Применение по любому из пп.1-5, где спирт представляет собой C_{10} -оккоспирт, имеющий степень разветвления от 1 до 4.

10. Применение по п.9, где C_{10} -оккоспирт получен в результате гидрирования гидроформилированного тримерного пропена.

11. Применение по любому из пп.1-10 для улучшения эффективности защищающего растение действующего вещества.

12. Применение по п.11, где эффективность действующего вещества улучшается за счет лучшего поглощения действующего вещества растением.

13. Применение по п.12, где поглощение действующего вещества имеет место через лист.

14. Применение по любому из пп.1-13, отличающееся тем, что его осуществляют в послевходовой период.

15. Применение по любому из пп.1-14, отличающееся тем, что его используют в качестве добавки в цистерну для обработки распылением на растения.



Евразийская патентная организация, ЕАПО

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2