



(10) 授权公告号 CN 113260654 B

(45) 授权公告日 2024. 06. 28

(21) 申请号 202080007557.1

(22) 申请日 2020.01.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113260654 A

(43) 申请公布日 2021.08.13

(30) 优先权数据
102019200789.9 2019.01.23 DE
19166815.1 2019.04.02 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/050630 2020.01.13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/151973 DE 2020.07.30

(73) 专利权人 科莱恩国际有限公司

地址 瑞士穆滕茨

(72) 发明人 D·伽柏 F·霍夫曼
R·卡泊菲儿 B·舍恩哈特
D·贝克

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

专利代理师 陈晰

(51) Int.Cl.
C08G 65/26 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2010222500 A1, 2010.09.02

审查员 李洋

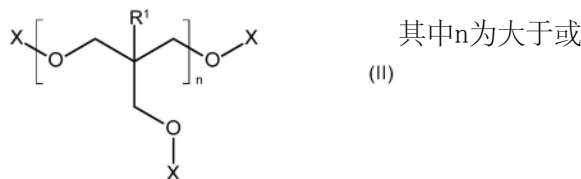
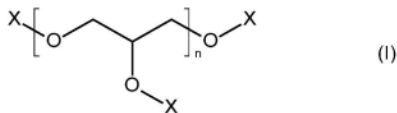
权利要求书4页 说明书15页

(54) 发明名称

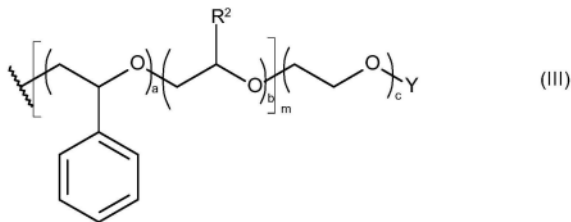
分散剂

(57) 摘要

本发明的主题是组合物,所述组合物包含式(I)的化合物、式(II)的化合物或其混合物,

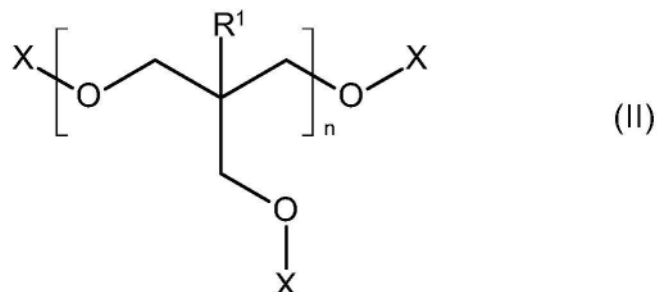
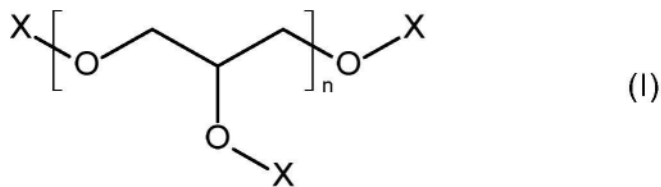


其中n为大于或等于1的整数,R¹为具有1至10个碳原子的脂肪族的、直链的或支链的烃残基,氢原子,结构单元-0-X,或者结构单元-CH₂-0-X,X对应于式(III)



其中a为2至6的整数,b为0至3的整数,c为20至28的整数,m为1或2,R²为具有1至10个碳原子的脂肪族的、直链的或支链的烃残基,Y为氢,-SO₃M,-SO₂M,-PO₃M₂,或-CH₂COOM,并且M为阳离子。式(I)的化合物、式(II)的化合物或其混合物优选适合作分散剂。

1. 组合物, 所述组合物包含式 (I) 的化合物、式 (II) 的化合物或其混合物,

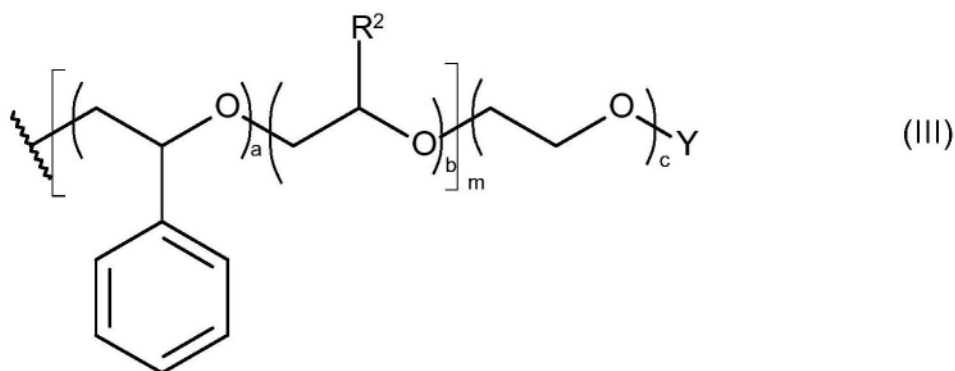


其中

n 为等于 1 的整数,

R^1 为结构单元 $\text{---CH}_2\text{---O---X}$,

X 对应于式 (III)



其中

a 为 2 至 6 的整数,

b 为 0 至 3 的整数, 和 $(a+b):c$ 之比为 1:4 至 1:6,

c 为 20 至 28 的整数,

m 为 1,

R^2 表示 ---CH_3 ,

Y 为氢, $\text{---SO}_3\text{M}$, $\text{---SO}_2\text{M}$, $\text{---PO}_3\text{M}_2$, 或 $\text{---CH}_2\text{COOM}$, 并且

M 为阳离子, 其选自 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、三乙醇铵或其组合。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中在式 III 中从左侧看嵌段 m 位于嵌段 c 之前, 并且其中嵌段 a 和 b 在 m 之内以统计或嵌段方式排列。

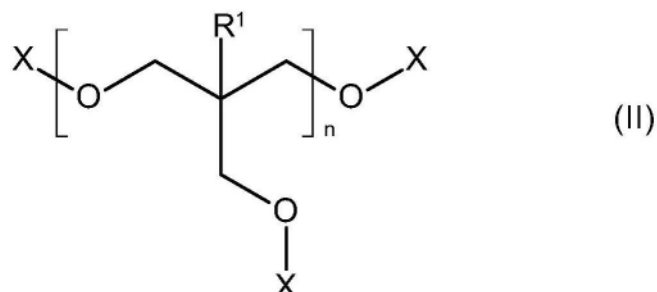
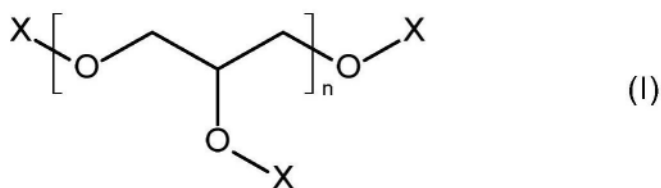
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中 a 为 3、4 或 5。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中 b 为选自 0、1 和 2 的整数。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中 Y 为 H 或 $\text{---PO}_3\text{M}_2$ 。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中 a 为 2 至 6 的整数, b 为零或 1, m 等于 1, 并且 c 为 20 至 28 的整数。

7. 用于制备式 (I) 的化合物、式 (II) 的化合物或其混合物的方法,

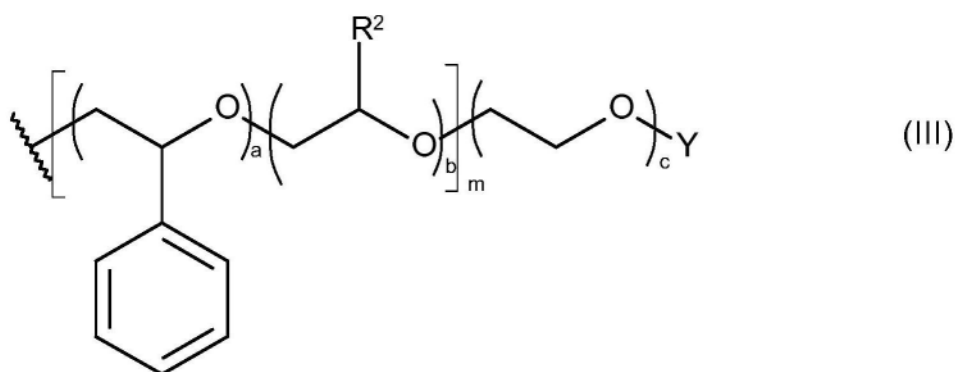


其中

n 为等于 1 的整数,

R^1 为结构单元 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{X}$,

X 对应于式 (III)



其中

a 为 2 至 6 的整数,

b 为 0 至 3 的整数, 和 $(a+b):c$ 之比为 1:4 至 1:6,

c 为 20 至 28 的整数,

m 为 1,

R^2 表示 $-\text{CH}_3$,

Y 为氢, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_2\text{M}$, $-\text{PO}_3\text{M}_2$, 或 $-\text{CH}_2\text{COOM}$, 并且

M 为阳离子, 其选自 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、三乙醇铵或其组合,

所述方法通过以下步骤实现:

(1) 预先放置由式 I 或式 II 通过用 H 替代残基 X 产生的醇,

(2) 对于每个活性氢原子, 用 2 至 6mol 氧化苯乙烯和任选地最多 3mol 的 C_3 氧化烯将所述醇烷氧基化, 其中所述烷氧基化可以同时用氧化苯乙烯和 C_3 氧化烯来进行, 或者相继进行,

(3) 任选地将步骤 2 重复一次或两次, 以及

(4) 对于每个活性氢原子, 用 20 至 28mol 环氧乙烷将如此获得的产物烷氧基化。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中所述烷氧基化用碱金属、碱土金属或双金属氰化物

催化剂来进行。

9. 根据权利要求7或8所述的方法, 其中所述烷氧基化在130-140°C的范围内的温度下和2至9bar的压力下进行。

10. 根据权利要求7或8所述的方法, 其中在反应结束时将所述催化剂中和。

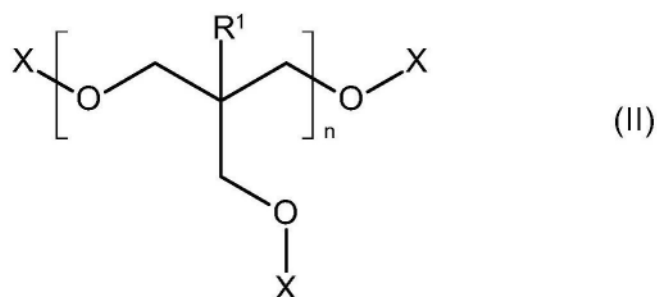
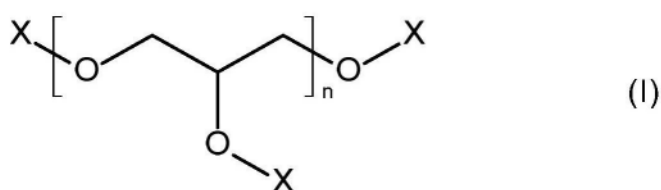
11. 根据权利要求7或8所述的方法, 其中通过加合阴离子基团Y将所获得的产物改性, 所述阴离子基团Y选自由以下项组成的组: $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{SO}_2\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 或 $-\text{CH}_2\text{COOM}$ 。

12. 根据权利要求7或8所述的方法, 其中在反应结束之后将所获得的产物以水性方式混合并且用乳酸中和。

13. 根据权利要求7或8所述的方法, 其中a为2至6的整数, b为零或1, m等于1, 并且c为20至28的整数。

14. 根据权利要求7或8所述的方法, 其中Y的含义为 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 。

15. 式(I)的化合物、式(II)的化合物或其混合物的用途,

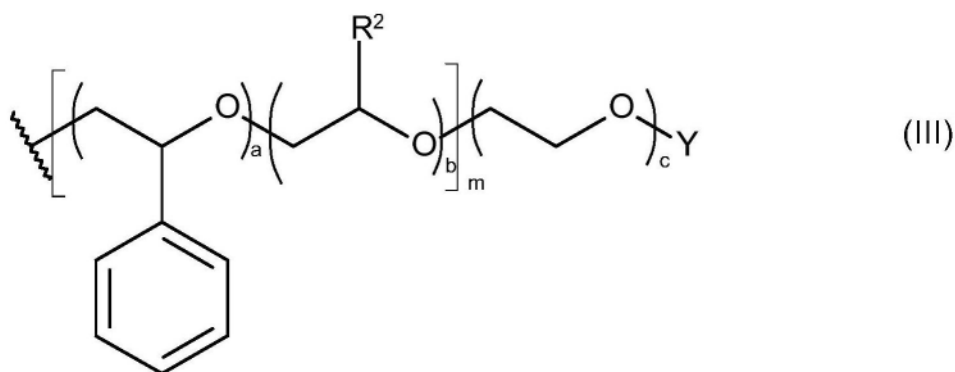


其中

n为等于1的整数,

R^1 为结构单元 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{X}$,

X对应于式(III)



其中

a为2至6的整数,

b为0至3的整数, 和 $(a+b):c$ 之比为1:4至1:6,

c为20至28的整数,

m为1,

R^2 表示-CH₃,

Y为氢, -SO₃M, -SO₂M, -PO₃M₂, 或-CH₂COOM, 并且M为阳离子, 其选自Na⁺、K⁺、NH₄⁺、三乙醇铵或其组合, 作为用于植物保护剂的水性配制品的分散剂。

分散剂

[0001] 本发明的主题为支链的嵌段式的聚合物分散剂。这些分散剂适合于将固态的和液态的材料乳化或分散到含水液体中。例如可以通过使用本发明的分散剂来制备有机或无机颜料的水性颜料制剂或者植物保护剂的水性配制品。

[0002] 在现有技术中已知具有嵌段共聚物结构的不同分散剂。

[0003] EP 3 260 480说明了在使用此类聚合物作为分散剂时不同单体的嵌段式排列优于任意排列的优点。这些聚合物通过自由基聚合技术获得。

[0004] EP 1 078 946说明了作为少泡沫的润湿剂和分散剂的结构为 $R^1O(SO)_a(EO)_b(PO)_c(BO)_dR^2$ 的直链嵌段型聚环氧亚烷基。它们是通过阴离子开环聚合获得的。在此 R^1 表示具有8至13个碳原子的直链或支链或环脂肪族的残基。 R^2 为氢,分别具有1至8个C原子的酰基残基、烷基残基或羧酸酯, SO 氧化苯乙烯, EO 环氧乙烷, PO 环氧丙烷, BO 环氧丁烷,并且 a 为0至1.9, b 为3至50, c 为0至3,并且 d 为0至3。

[0005] EP 0 940 406尤其公开了磷酸酯的用途,通过 ω -羟基官能的寡聚或聚(烷基)苯乙烯形成聚(烷基)苯乙烯-嵌段(b)-聚氧化烯共聚物的反应以及随后转化成对应的磷酸酯来获得所述磷酸酯。其中还再次公开了直链聚合物。

[0006] DE 10 2006 002 800公开了基于由氧化苯乙烯、氧化烯和二元或更多元胺以及醇形成的共聚物的分散剂。由此产生了支链的嵌段型结构,所述结构可以实现液态、低粘度且无泡沫的颜料分散体的制剂。尤其将具有小于65g/mol的分子量的低分子量起始分子描述为特别适合的(实施例的例1至4)。这样的起始分子例如可以为乙二醇(二元醇)或乙二胺。然而由此产生了在生产时对溶剂的需求,以便在添加氧化苯乙烯之前实现一定的釜液位。

[0007] 必须缓慢加入氧化苯乙烯,因为开环阴离子聚合以特别放热的方式进行并且释放大热。由此,在这种情况下需要溶剂以便保证在如下的釜液位:在所述釜液位下搅拌器可以起效并且高效地进行混合。一个实例是溶剂双(2-甲氧基乙基)醚(二乙二醇二甲醚)。这种溶剂进而造成了分散剂中的挥发性有机成分,除非高耗费地将其去除。鉴于在染料和涂料行业中越来越严格的政府规定和不断提高的消费者意识,最好应完全避免此类挥发性组分(挥发性有机化合物VOC和半挥发性有机化合物SVOC),从而使得所得的染料像以前一样通过环境质量认证。分散剂尤其不应包含此类挥发性组分,因为在其他内含物质(粘合剂、聚结剂)中不能完全去掉VOC/SVOC并且因此必须为染料制造商保证留出配制的活动空间。

[0008] 因此本发明的目的是提供不含VOC和SVOC的分散剂,例如用于颜料制备应用中或者用于制备分散体型植物保护剂。在颜料制剂的情况下,这些分散剂应具有高的颜色强度和低粘度。其他的管件涂层性能应不受负面影响。作为例子应提及对碱性染料的相容性,所述相容性借助于所谓的擦掉测试来检验。因此擦掉部分应尽可能少。

[0009] 农药通常以制剂的形式使用,以实现更好地利用有效成分。这些制剂也被称为配制品并且通常以固体或以液体形式存在。液体农药制剂的优点在于其可以更容易地由用户计量并且可以均匀地分布在喷雾液中。现代农药大多为在水或其它溶剂中仅具有低溶解度的复杂的有机分子。因此这些农药适宜地以分散形式作为悬浮浓缩物提供。

[0010] 在分散体型植物保护配制品(特殊的悬浮液浓缩物)的情况下,固态有效物质应以

高效且小颗粒的方式分散并且应防止沉降。有效物质的小颗粒性保证有效物质可以对应地被植物或目标器官吸收。在可乳化的浓缩物的情况下,将疏水溶剂和溶解在其中的农药有效物质和润湿剂和乳化用的分散剂配制为浓缩物并且通过用含水液体稀释而配制成水性喷雾液以进行施用,在所述喷雾液中疏水溶剂和有效物质以经乳化形式存在。

[0011] 为了稳定悬浮浓缩物中的农药,需要分散剂。这些任选通过合适的表面活性物质(润湿剂)支持的分散剂使得能够制备悬浮浓缩物,其通常借助于研磨实现从而在体系中引入高机械力。在研磨过程之后,分散剂通过空间或静电相互作用稳定地作用于所述体系。分散剂可以是阴离子、阳离子、两性或中性结构。它们可以是低分子量特性的或构成高分子量聚合物,所述高分子量聚合物形成聚合单体的无规、交替、嵌段状、梳状或星形排列的结构。

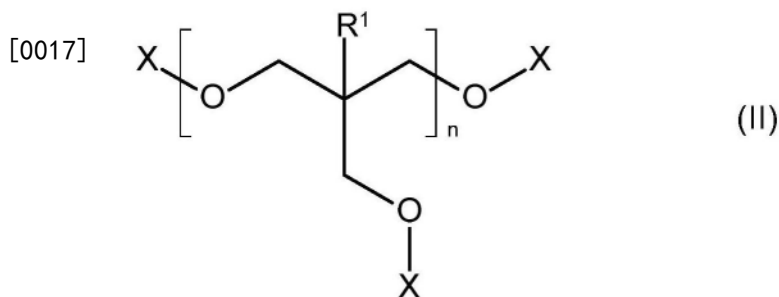
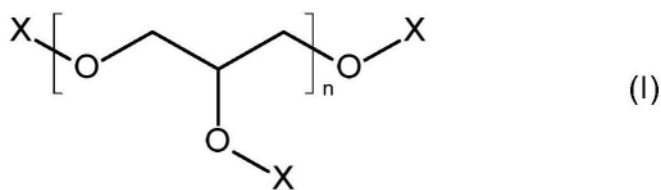
[0012] 大量用于制备悬浮浓缩物的商业意义上的分散剂的实例为烷基萘与甲醛的磺化缩合产物(萘磺酸盐)或木质素磺酸盐。然而这些产品不再满足现今在毒理学上的无害性和应用安全性方面的要求,因为它们对皮肤和眼睛有刺激性。此外,这些分散剂不是特别有效的,也就是说需要相对大的量才能获得稳定的悬浮浓缩液。

[0013] 因此本发明的目的在于提供基于分散剂的悬浮浓缩物,所述分散剂即使以低的量也能充分稳定悬浮浓缩物、加工简单、优选以液态形式存在并且其由于有利的毒物学性质而出众。

[0014] 出人意料地,这个目的可以通过支链聚合物结构特别好地实现,所述支链聚合物结构为从三元醇或更多元醇起始的氧化烯加成产物。它可以为包括来自多元醇、氧化苯乙烯和至少一种氧化烯的结构单元的嵌段共聚物。

[0015] 通过该至少三元的起始分子,这种聚合物具有星形或树枝形结构,所述结构具有疏水的核和较亲水的周边。在使用其他起始分子和与所述不同的嵌段组成或顺序时,获得的分散剂在用于颜料和植物保护配制品中时不具有所有上述性能特征,尤其在挥发性有机部分和颜色性能以及粘度、稳定性和相容性方面。

[0016] 本发明的主题是组合物,所述组合物包含式(I)的化合物、式(II)的化合物或其混合物,



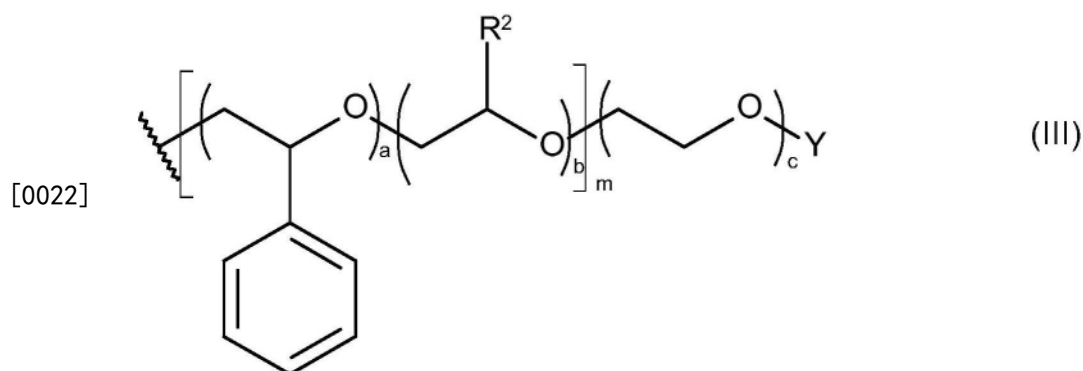
[0018] 其中

[0019] n为大于或等于1的整数,

[0020] R¹为具有1至10个碳原子的脂肪族的直链的或支链的烃残基,氢原子,结构单元-

O-X,或者结构单元-CH₂-O-X,

[0021] X对应于式(III)



[0023] 其中

[0024] a为2至6的整数,

[0025] b为0至3的整数,

[0026] c为20至28的整数,

[0027] m为1或2,

[0028] R²为具有1至10个碳原子的脂肪族的直链的或支链的烃残基,

[0029] Y为氢, -SO₃M, -SO₂M, -PO₃M₂或-CH₂COOM, 并且

[0030] M为阳离子。

[0031] 式(I)的化合物、式(II)的化合物或其混合物优选适合用作乳化剂或分散剂。在下文中将其称为根据本发明的分散剂。优选对于分别在含水液体中的疏水溶剂或农药分散体以及对于在含水液体中的无机或有机颜料产生乳化作用或分散作用。

[0032] 本发明的另外的主题是式(I)的化合物、式(II)的化合物或其混合物作为用于分别在含水液体中的疏水溶剂或农药分散体的乳化剂或分散剂的用途。

[0033] 本发明的另一个主题是用于在含水液体中乳化或分散至少一种疏水溶剂或农药的方法,借助于以下方式实现:向由疏水溶剂或农药与含水液体形成的混合物加入至少一种式(I)或(II)的分散剂。

[0034] 本发明的另一个主题是用于制备式(I)的化合物、式(II)的化合物或其混合物的方法,借助于以下方式实现:

[0035] 1.预先放置由式I或式II通过用H替代残基X产生的醇,

[0036] 2.对于每个活性氢,用2至6mol氧化苯乙烯和任选地对每个活性氢最多3mol、优选0至2mol、特别是0或1mol的C₃至C₁₂氧化烯将所述醇烷氧基化,其中所述烷氧基化可以同时用氧化苯乙烯和C₃至C₁₂氧化烯来进行,或者相继进行,

[0037] 3.任选地将步骤2重复一次至2次,以及

[0038] 4.对于每个活性氢,用20至28mol环氧乙烷将如此获得的产物烷氧基化。

[0039] 如果将步骤2重复一次或两次,则要注意,在烷氧基化结束时氧化苯乙烯和C₃至C₁₂氧化烯的摩尔量a和b处于上面给出的范围内。

[0040] 所述烷氧基化用碱金属、碱土金属或双金属氰化物催化剂来进行。通常的反应温度在130-140°C的范围内。在惰性的条件下(用氮气覆盖)在通常2至9bar的压力下进行反应。

[0041] 在式(III)中波浪线示出这个残基对其余分子(式I或II)的键合位置。从这个键开始,具有化学计量比下标m的结构单元总是位于具有化学计量比下标c的结构单元之前,也就是说多元醇起始物总是首先与氧化苯乙烯和/或除环氧乙烷之外的氧化烯反应,然后聚合环氧乙烷。相反,在带有化学计量比下标m的括号里的具有化学计量比下标a和b的嵌段可以以统计或嵌段的方式排列。

[0042] 在一个优选的实施方式中,a表示3、4或5的数,特别为3或4。

[0043] 在一个优选的实施方式中,b表示0至2的数,特别为0或1。

[0044] 在一个优选的实施方式中,m表示1。

[0045] 在一个优选的实施方式中,Y表示H或-PO₃M₂。

[0046] 在一个优选的实施方式中,a表示3、4或5的数,特别为3或4,b代表零或1,并且(a+b):c之比为1:4至1:6。

[0047] 在一个优选的实施方式中,M表示氢、选自下组的阳离子:Na⁺、K⁺、NH₄⁺、三乙醇铵或其组合。

[0048] 在一个优选的实施方式中,本发明的组合物包含式I和/或式II的化合物,其中

[0049] a表示2至6的数,

[0050] b表示0至3的数,

[0051] c表示20至28的数,

[0052] m表示1至2的数,尤其1,并且

[0053] Y表示H或-PO₃M₂。

[0054] 在另一个优选的实施方式中,所述分散剂对应于式(I),其中a为2至6的数,b等于零或1,m等于1,并且c为20至28的数。

[0055] 在一个优选的实施方式中,R¹表示-CH₂-O-X。

[0056] 在一个优选的实施方式中,n表示1。

[0057] 在一个优选的实施方式中,R²表示CH₃。

[0058] 在所有上述的实施方式中,a尤其表示3、4或5,特别表示3或4。

[0059] 通过氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或长链环氧烯对多元醇的加合和阴离子聚合来制备本发明的分散剂。在这些多元醇的一个或多个氧原子上进行烷氧基化。在惰性的工作方式下用已知的催化剂,例如碱金属、碱土金属或双金属氰化物催化剂进行烷氧基化。常见的温度在130-140°C的范围内,常见的压力在2至9bar的范围内。阴离子聚合可以以统计方式(在嵌段m内部)或嵌段(在嵌段m内部以及将m与c相关地)方式进行。

[0060] 合成可以借助于辅助溶剂来进行,只要单体对起始分子之比不过大,以便确保在反应开始时起始物和催化剂的充分混合。此类溶剂可以是二醇、二醇醚、聚乙烯醚(glymes)或其他有机溶剂。

[0061] 但是本发明的分散剂还可以制备成没有溶剂的物质。在反应结束时在某些情况下必须将催化剂中和。这可以利用常用的酸如有机羧酸(例如:乙酸、乳酸、异壬酸)或无机酸(矿物酸)来进行。

[0062] 聚合物的呈现形式可以是物质(高粘度液体)或溶液。来自合成的残余溶剂可以作为溶液存在。相反,由于低粘度而在后续制备颜料分散体或植物保护剂时更容易处理,水性的呈现形式是优选的。此外,这样保证了没有挥发性有机内含物质(VOC/SVOC)被引入到在

使用本发明分散剂的情况下获得的最终组合物中。

[0063] 在共聚之后可以通过阴离子基团的加合将在第一阶段中产生的式(I)或(II)的非离子分散剂改性。适合的阴离子基团是可以通过本发明的非离子分散剂与氨基磺酸反应获得的硫酸半酯或者通过本发明的非离子分散剂与原磷酸、多聚磷酸或五氧化二磷 P_2O_5 反应制备的磷酸酯。醚羧酸可以通过本发明的非离子分散剂与一氯代乙酸在碱性条件下反应来制备。

[0064] 在一个特别优选的实施方案中,在合成之后,本发明的分散剂以80%水的方式混合并且用乳酸中和。乳酸提供以下优点:即乳酸具有3.90的pKs值并且与其他有机酸(例如乙酸)相比是异味最少的。这种工作方式对于此类本发明分散剂而言是特别优选的,其中a为2至6的数,b等于零,m等于1并且c为20至28的数。

[0065] 在一个特别优选的实施方案中,本发明的分散剂,其中a为2至6的数、b等于零并且c为20至28的数,在反应结束时被改性为使得Y为磷酸根。

[0066] 本发明分散剂适合用于在含水液体中分散至少一种固态农药,通过以下方式实现:向由疏水溶剂或农药与含水液体形成的混合物加入至少一种式(I)或(II)的分散剂,其中如此制备的乳液或分散体包含

[0067] (A) 3至80重量%、优选20至70重量%、尤其30至65重量%的至少一种疏水溶剂或农药,

[0068] (B) 0.1至30重量%、优选1至15重量%的至少一种式(I)和/或式(II)的分散剂,

[0069] (C) 5至99%、优选5至90重量%、特别优选10至70重量%的水。

[0070] 根据本发明的植物保护剂的水性配制品的组分(A)的一种或多种农药优选选自由除草剂、杀虫剂和杀真菌剂组成的组。

[0071] 优选的杀真菌剂是脂族氮杀真菌剂,酰胺杀真菌剂如酰氨基酸杀真菌剂或苯胺杀真菌剂或苯甲酰胺杀真菌剂或嗜球果伞素类杀真菌剂,芳族杀真菌剂,苯并咪唑杀真菌剂,苯并噻唑杀真菌剂,氨基甲酸酯杀真菌剂,康唑杀真菌剂如咪唑或三唑,二羧基酰亚胺杀真菌剂,二硫代氨基甲酸酯杀真菌剂,咪唑杀真菌剂,吗啉杀真菌剂,噁唑杀真菌剂,吡唑杀真菌剂,吡啶杀真菌剂,嘧啶杀真菌剂,吡咯杀真菌剂,醌杀真菌剂。

[0072] 优选的除草剂是酰胺除草剂,苯胺除草剂,芳族酸除草剂如苯甲酸除草剂或甲基吡啶酸除草剂,苯甲酰环己二酮除草剂,苯并呋喃基烷基磺酸酯除草剂,苯并噻唑除草剂,氨基甲酸酯除草剂,苯基氨基甲酸酯除草剂,环己烯酮除草剂,环丙基异噁唑除草剂,二羧基酰亚胺除草剂,二硝基苯胺除草剂,二硝基酚除草剂,二苯基醚除草剂,二硫代氨基甲酸酯除草剂,咪唑啉酮除草剂,腈除草剂,有机磷除草剂,氧代二唑酮除草剂,噁唑除草剂,苯氧基除草剂如苯氧基乙酸除草剂或苯氧基丁烷酸除草剂或苯氧基丙酸除草剂或芳氧基苯氧基丙酸除草剂,吡唑除草剂如苯甲酰吡唑除草剂或苯基吡唑除草剂,哒嗪酮除草剂,吡啶除草剂,硫代氨基甲酸酯除草剂,三嗪除草剂,三嗪酮除草剂,三唑除草剂,三唑酮除草剂,三唑并嘧啶除草剂,尿嘧啶除草剂,脲除草剂如苯基脲除草剂或磺酰脲除草剂。

[0073] 优选的杀昆虫剂是氨基甲酸酯杀昆虫剂,如苯并呋喃基甲基氨基甲酸酯杀昆虫剂或二甲基氨基甲酸酯杀昆虫剂或脲氨基甲酸酯杀昆虫剂或苯基甲基氨基甲酸酯杀昆虫剂,二酰胺杀昆虫剂,昆虫生长调节剂,大环内酯杀昆虫剂如阿维菌素剂或米尔贝菌素杀昆虫剂或多杀菌素杀昆虫剂,沙蚕毒素类似物杀昆虫剂,烟碱类杀昆虫剂如硝基胍烟碱类杀昆

虫剂或吡啶基甲基胺烟碱类杀昆虫剂,有机磷杀昆虫剂如有机磷酸酯杀昆虫剂或有机硫代磷酸酯杀昆虫剂或膦酸酯杀昆虫剂或磷酰胺基硫代酯杀昆虫剂,氧杂二嗪杀昆虫剂,吡唑杀昆虫剂,拟除虫菊酯杀昆虫剂如拟除虫菊酯酯杀昆虫剂或拟除虫菊酯醚杀昆虫剂或拟除虫菊酯肟杀昆虫剂,吡咯烷二酮杀昆虫剂(**Tetramsäureinsektizide**),四氢呋喃二酮杀昆虫剂,噻唑杀昆虫剂。

[0074] 特别优选地,根据本发明的悬浮浓缩物的组分a)的一种或多种农药选自三唑类杀真菌剂,嗜球果伞素类杀真菌剂,新烟碱类杀虫剂,苯基吡唑类杀虫剂,苯甲酰基环己二酮类除草剂,三嗪类除草剂和磺酰基脲类除草剂。

[0075] 尤其优选地,根据本发明的悬浮浓缩物的组分a)的一种或多种农药选自氟环唑、戊唑醇、嘧菌酯、肟菌酯、吡虫啉、噻虫啉、噻虫嗪、氟虫腈、乙虫腈、甲基磺草酮、环磺酮、莠去津、烟嘧磺隆、碘磺隆(Iodosulfuron)和甲磺胺磺隆(Mesosulfuron)。

[0076] 本发明的分散剂还特别适合用于制备带有有机和/或无机颜料的颜料制剂。在示例性的组合物中,如此制备的颜料制剂可以具有以下组分:

[0077] (A) 3至80重量%、优选20至70重量%、尤其30至65重量%的至少一种有机和/或无机颜料。

[0078] (B) 0.1至30重量%、优选1至15重量%的至少一种式(I)和/或式(II)的分散剂。

[0079] (C) 0至50重量%、优选1至20重量%的保湿剂,通常为具有介于200与2000g/mol之间的平均分子量的聚乙二醇醚。

[0080] (D) 0至2重量%、优选0.02至0.5重量%的消泡剂。

[0081] (E) 0至2重量%、优选0.02至0.2重量%的防腐剂。

[0082] (F) 5至90重量%、优选10至70重量%的水。

[0083] 颜料制剂的组分(A)优选为细颗粒的有机或无机颜料或者不同有机和/或无机颜料的混合物。在此,颜料可以以干燥粉末的形式、作为颗粒、或者还可以作为湿水的压饼来使用。

[0084] 用本发明分散剂制备的颜料制剂拥有良好的储存耐受性并且具有非常低的聚结倾向和沉降倾向。颜料制剂具有高颜色强度、经定义的色调和低粘度。颜料制剂在常见的水性漆体系(例如高颜料体积浓度的分散体染料和低颜料体积浓度的分散体染料)中是相容的。

[0085] 可以如下制备具有固态农药的植物保护剂:

[0086] 用于制备悬浮浓缩物的一般方法:

[0087] 用溶剂将所有成分(除了用于调整流变性的增稠剂,例如**Kelzan**[®]S溶液)预分散。在珠磨机中进行随后的精细研磨直至达到期望的粒径。随后加入水性的**Kelzan**[®]S溶液并且设定到所希望的最终粘度。

[0088] 在可乳化的浓缩物的情况下,将与水不可混合的溶剂和一种或多种农药有效物质、分散剂以及其他组分一起混合成浓缩物。通过用含水液体稀释来将浓缩物乳化成喷雾液。

[0089] 在使用本发明分散剂的情况下可以制备颜料制剂,借助以下方式:在存在水以及组分B和任选的(C)、(D)、(E)的情况下以常见方式将成粉末、颗粒或水性压饼形式的组分

(A) 分散,然后任选地混入水并且用水将所获得的水性颜料分散体调节到所希望的浓度。优选将组分(B)、(C)、(D)、(E)和(F)混合并均匀化,然后将组分(A)搅拌到预先放置的混合物中,其中将颜料糊化并且预分散。然后依据所使用的颜料的颗粒硬度,任选地在冷却下借助于研磨机或分散机进行细分散或细分布。为此可以使用搅拌器、溶解器(锯齿搅拌器)、转子-定子磨机、球磨机、搅拌器球磨(如砂磨机和珠磨机)、快速混合器、捏合装置、辊磨机或高功率珠磨机。进行颜料的细分散或研磨直至所希望的粒径分布,并且可以在0至100°C范围内的温度下,便利地在20至60°C的温度下进行。在细分散之后,可以用水、优选去离子水或蒸馏水进一步稀释颜料制剂。

[0090] 包含本发明分散剂的颜料制剂特别适合于用于立面涂色的漆染料和分散染料以及分散漆料的颜料化和制备。

[0091] 本发明的分散剂不含烷基酚和烷基酚乙氧基化物,并且由此包含本发明分散剂的废物对水生生物是无害的。

实施例

[0092] 例1至3以及对比例1至4的合成

[0093] 例1:季戊四醇+4mol环氧丙烷+12Mol氧化苯乙烯+80Mol环氧乙烷

[0094] 将季戊四醇和4当量的环氧丙烷(150.0g,0.41mol)与氢氧化钾(在水中40重量%;2.40g)预先放置在1L玻璃釜中。在125°C下在真空下将混合物干燥一小时。然后在这个温度下逐部分地加入氧化苯乙烯(587.1g,4.89mol)。反应结束通过环氧化物值的滴定来控制。随后将中间产物冷却到100°C并且分离。将中间产物(250.0g,0.14mol)重新预先放置在1L玻璃釜中,温热到125°C。在这个温度下,在惰性的工作方式下在2-5bar的总压力下逐部分地投料486.7g(11.05mol)环氧乙烷。在反应结束至压力恒定之后,将产物冷却到80°C、通过施加真空30分钟去除痕量的未反应的环氧乙烷并且分离产物。

[0095] 例2:甘油+12Mol氧化苯乙烯+75Mol环氧乙烷

[0096] 将甘油(200g,2.17mol)和KOH(40%当量,30.46g)预先放置在1L高压釜中,将混合物在120°C下干燥2小时并且随后温热到130°C。在这个温度下逐部分投料氧化苯乙烯(521.9g,4.34mol)。反应结束通过环氧化物值的滴定来控制。将中间体分离并且将一部分量(172.0g,0.51mol)预先放置在另一个反应中并通过逐部分在130°C下加入氧化苯乙烯(735.9g,6.12mol)进行反应。反应结束通过环氧化物值的滴定来控制。将中间产物(200.0g,0.13mol)预先放置在高压釜中并且在135°C下在惰性的工作方式下在2-6bar的总压力下与环氧乙烷(459.5g,10.4mol)反应。在反应结束至压力恒定之后,将产物冷却到80°C、通过施加真空30分钟去除痕量的未反应的环氧乙烷并且分离产物。

[0097] 例3:甘油+12Mol氧化苯乙烯+75Mol环氧乙烷+磷酸钠盐

[0098] 类似于“例2”来制备前驱体。在搅拌装置中预先放置例2(1730.7g)并且温热到60°C,然后在2.5小时的时间段计量加入多聚磷酸(117.1g)。放热反应的内部温度在60-70°C的范围内。在添加结束之后使其在70°C下后续反应1小时并且在100°C下再后续反应5小时。用苛性钠(50重量%当量)将产物调节到7.7的pH值和20重量%的总水含量。

[0099] 对比例1:乙二胺+16氧化苯乙烯+100环氧乙烷

[0100] 将乙二胺(60.1g)溶解在四乙二醇二甲醚(294.5g)中并且与氧化苯乙烯(480.6g)

反应。加入氢氧化钾(40重量%当量,15.0g)并且在100°C下在真空中去除所包含的水。随后加入另外的氧化苯乙烯(1441.8g)并且在反应完全结束之后分离中间体。在后续反应中使中间体(341.6g)与环氧乙烷(656.5g)反应。在反应完全结束之后将产物调节到20%的水含量并且分离。

[0101] 对比例2:乙二胺+4环氧丙烷+8氧化苯乙烯+80环氧乙烷

[0102] 类似于上述合成,将乙二胺与4当量环氧丙烷(200.0g,0.68mol)的反应产物与氢氧化钾(水中40重量%;5.59g)碱化并干燥并且在130°C下与氧化苯乙烯(587.1g,4.89mol)反应。在135°C下使所获得的中间产物(220.0g,0.17mol)与环氧乙烷(583.1g,13.24mol)反应。在反应结束至压力恒定之后,将产物冷却到80°C、通过施加真空30分钟去除痕量的未反应的环氧乙烷并且分离产物。

[0103] 对比例3:季戊四醇+4环氧丙烷+4氧化苯乙烯+10环氧乙烷

[0104] 类似于上述合成,将季戊四醇与4当量环氧丙烷(225.0g,0.61mol)的反应产物与氢氧化钾(水中40重量%;3.61g)碱化并干燥并且在130°C下与氧化苯乙烯(293.5g,2.44mol)反应。在135°C下使所获得的中间产物(180.0g,0.21mol)与环氧乙烷(373.6.7g,8.48mol)反应。在反应结束至压力恒定之后,将产物冷却到80°C、通过施加真空30分钟去除痕量的未反应的环氧乙烷并且分离产物。

[0105] 对比例4:季戊四醇+4环氧丙烷+8氧化苯乙烯+140环氧乙烷

[0106] 类似于上述合成,将季戊四醇与4当量环氧丙烷(225.0g,0.61mol)的反应产物与氢氧化钾(水中40重量%;3.61g)碱化并干燥并且在130°C下与氧化苯乙烯(587.1g,4.89mol)反应。在135°C下使所获得的中间产物(180.0g,0.14mol)与环氧乙烷(834.9g,18.95mol)反应。在反应完成至压力恒定之后,将产物冷却到80°C、通过施加真空30分钟去除痕量的未反应的环氧乙烷并且分离产物。

[0107] 本发明的例1-3从季戊四醇和甘油开始。例1简单地对每个醇基团进行丙氧基化,然后加入氧化苯乙烯和环氧乙烷嵌段。例2-3中使用没有丙氧基化的甘油作为起始物,并且首先加入氧化苯乙烯,然后加入环氧乙烷。

[0108] 对比例1包含乙二胺作为起始分子。因此需要二乙二醇二甲醚作为聚合溶剂。这造成如此获得的聚合物分散剂包含VOC/SVOC并由此不满足要求。

[0109] 如在本发明例1中类似,在对比例2中对每个胺氢进行简单的丙氧基化。由此可以产生具有更高分子量的起始物,然后利用所述起始物无须使用用于后续聚合的溶剂。对比例2因此是不含VOC/SVOC的。由于将乙二胺用作起始物,对比例2不是根据本发明的。

[0110] 在使用多元醇起始物(季戊四醇)的情况下制备对比例3。在对比例3中 $a=1$,也就是说氧化苯乙烯比例低于本发明所需。

[0111] 在使用多元醇起始物(季戊四醇)的情况下制备对比例4。在对比例4中 $c=35$,也就是说环氧乙烷比例高于本发明所需。

[0112] 表1:例的特性

[0113]

	组成	OH 值 [mgKOH/g]	60℃下的粘度 [mPas]
例 1	季戊四醇 + 4 mol 环氧丙烷 + 12 氧化苯乙烯 + 80 环氧乙烷	1.3	236
例 2	甘油 + 12 氧化苯乙烯 + 75 环氧乙烷	51	269
例 3	甘油 + 12 氧化苯乙烯 + 75 环氧乙烷 + 磷酸钠盐	总磷: 2.25%重量	1007
对比例 1	乙二胺 + 16 氧化苯乙烯 + 100 环氧乙烷	总氮: 0.44%重量	145
对比例 2	乙二胺 + 4 环氧丙烷 + 8 氧化苯乙烯 + 80 环氧乙烷	59	237
对比例 3	季戊四醇 + 4 环氧丙烷 + 4 氧化苯乙烯 + 40 环氧乙烷	102	154
对比例 4	季戊四醇 + 4 环氧丙烷 + 8 氧化苯乙烯 + 140 环氧乙烷	38	324

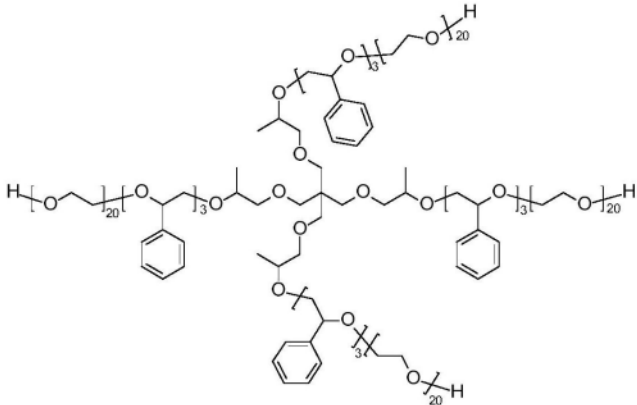
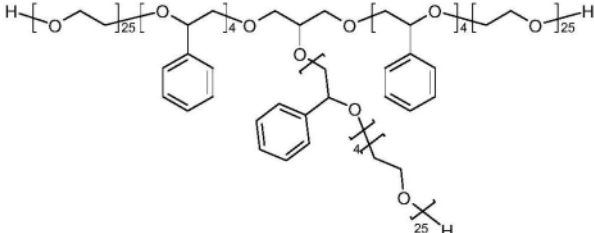
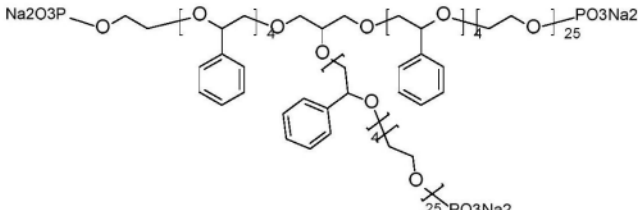
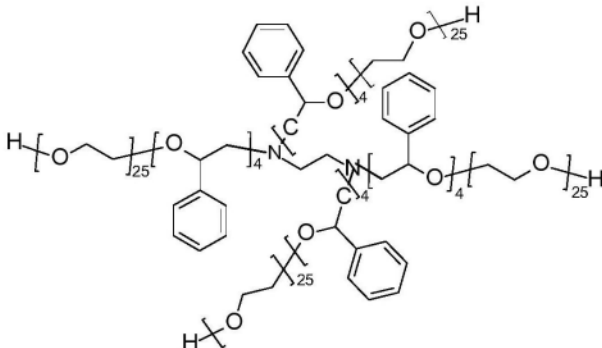
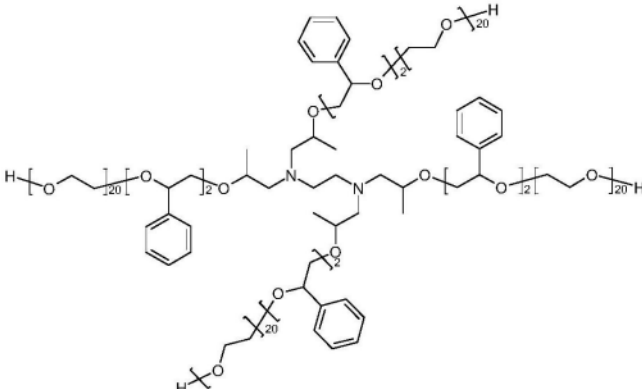
[0114] 在100%的物质上测得所给出的OH值和粘度。所给出的氧化物单位值涉及整个分子。为了从所给出的数值获得a、b和c的值,应将其除以起始分子中的活性氢原子数,例如对于甘油为3而对于季戊四醇为4。

[0115] 表2:例的结构

[0116]

组成	结构
----	----

[0117]

例 1	季戊四醇 + 4 mol 环氧丙烷 + 12 Mol 氧化苯乙烯 + 80 Mol 环氧乙烷	
例 2	甘油 + 12 Mol 氧化苯乙烯 + 75 Mol 环氧乙烷	
例 3	甘油 + 12 Mol 氧化苯乙烯 + 75 Mol 环氧乙烷 + 磷酸钠盐	
对 比 例 1	乙二胺 + 16 Mol 氧化苯乙烯 + 100 Mol 环氧乙烷	
对 比 例 2	乙二胺 + 4 Mol 环氧丙烷 + 8 Mol 氧化苯乙烯 + 80 Mol 环氧乙烷	

[0118]

对 比 例 3	季戊四醇 + 4 Mo1 环氧丙烷 + 4 Mo1 氧化苯乙烯 + 40 Mo1 环氧乙烷	
对 比 例 4	季戊四醇 + 4 Mo1 环氧丙烷 + 8 Mo1 氧化苯乙烯 + 140 Mo1 环氧乙烷	

[0119] 为了评估聚合物作为用于颜料的分散剂的适用性,制备了水性颜料糊剂。为此将颜料与本发明的分散剂和其他的根据现有技术已知的添加物一起在去离子水中糊化,然后用溶解器(例如来自VMA-Getzmann GmbH公司,CN-F2型)或者其他适合的装置来预分散。然后借助于珠磨机(例如用VMA-Getzmann的APS 500)或者其他适合的分散机,其中利用大小 $d=1\text{mm}$ 的硅石英珠(Siliquarzitperlen)或锆混合氧化物柱在冷却下进行研磨。然后将研磨体与颜料分散体分离并且对后者进行评估。尤其将本发明的聚合物在粘度、颜色强度和相容性上与对比例进行比较。

[0120] 为此选择以下四种基础制剂(所有数值以相对于总组合物=100%的质量%给出)。

[0121] 表3:检出组成I至IV

[0122]

	位置	I	II	III	IV
颜料商标名称		Hostaperm Blue B2G-EDS	Hansa Brilliant Yellow 2 GX70S	Hostaperm Green GNX	Bayferrox Red 130
颜料颜色索引		P. B. 15: 3	P. Y. 74	P. G. 7	P. R. 101
颜料	A	45	50	45	65
分散剂	B	6	4	6	4
消泡剂	C	0.3	0.3	0.3	0.3
保湿剂	D	10	10	10	10
水性杀生物剂	E	0.2	0.2	0.2	0.2
其他	F	—	—	—	油酸 1%
水	G	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100

[0123] 为了制备颜料制剂,预先放置组分B、C、D、E、F和G并且混合。然后加入粉末状组分A并且用溶解器预分散。在珠磨机中借助于大小 $d=1\text{mm}$ 的铅混合氧化物珠在冷却下进行细分散。研磨时间介于30与60分钟之间。然后分离出研磨体并且分离颜料制剂。在24小时之后在颜色强度(在分散染料中着色)和粘度方面对颜料制剂进行研究。然后在 50°C 下储存28天并且在这两种性能方面重新进行研究,由此得到储存稳定性。

[0124] 用Thermofischer GmbH公司的锥板粘度计(Haake Viskostester 550型)在 20°C 下在0至 200s^{-1} 的剪切速率范围上研究粘度,其中将 60s^{-1} 的剪切速率用于得出粘度值。

[0125] 借助于粘度来评估储存稳定性。将24小时之后的储存稳定性与在 50°C 下热储存28天所测量的粘度进行比较。当这个粘度在绝对值上变化不超过 200mPas 并且糊剂不具有沉降或脱水收缩,则糊剂在其储存稳定性方面被评估为“非常好”。当粘度改变大于 200mPas 的绝对值和/或出现轻微的沉降,则储存稳定性被称为“良好”。储存不稳定的糊剂在储存期间显著浓缩(粘度提高超过 400mPas)或者变为无法刺透的(stichfest)或触变性的。

[0126] 颜色强度依据DIN 55986测定,通过以下方式:用感兴趣的糊剂进行2%的分散体染料着色。随后以经定义层厚度将着色的染料涂在漆料卡片上并且在干燥后用Konica Minolta分光光度计进行研究。

[0127] 借助于擦掉测试来测定相容性。为此,在与颜料分散体混合之后将分散体染料施加到漆料卡片上。然后用手指在漆料卡片的下部摩擦。当被摩擦的表面与邻接的未被摩擦的表面相比更大幅度被染色时,就是不相容的(对此还参考DE 2 368 946)。实现了以下结果:

[0128]

表 4: 制剂的应用结果

实施例	制剂类型	分散剂	VOC/ SVOC	颜色强度	相容性	粘度 (mPas)	存储稳定性
1	I	例 1	无	非常好	没有擦掉	90	非常好
2	I	例 2	无	非常好	没有擦掉	92	非常好
3	I	例 3	无	非常好	没有擦掉	95	非常好
4	I	对比例 1	有	良好	没有擦掉	83	储存不稳定
5	I	对比例 2	无	非常好	没有擦掉	117	储存不稳定
6	I	对比例 3	无	非常好	没有擦掉	191	糊状一周之后已经为固体
7	I	对比例 4	无	非常好	没有擦掉	160	储存不稳定
9	II	例 1	无	非常好	没有擦掉	259	非常好
9	II	例 2	无	非常好	没有擦掉	102	非常好
10	II	例 3	无	非常好	没有擦掉	176	非常好
11	II	对比例 1	有	非常好	没有擦掉	74	非常好
12	II	对比例 2	无	良好	擦掉很多	86	非常好
13	II	对比例 3	无	良好	没有擦掉	68	储存不稳定
14	II	对比例 4	无	良好	没有擦掉	305	储存不稳定
15	III	例 1	无	非常好	没有擦掉	107	非常好
16	III	例 2	无	非常好	没有擦掉	105	非常好
17	III	例 3	无	非常好	没有擦掉	246	非常好
18	III	对比例 1	有	非常好	没有擦掉	105	储存不稳定
19	III	对比例 2	无	良好	擦掉很多	539	非常好
20	IV	例 1	无	非常好	没有擦掉	728	良好
21	IV	对比例 1	有	无法形成可流动的糊剂			

[0129] 如在以上实施例中看到的,当将多元醇用作起始物并且使用本发明的环氧乙烷衍生物量时,在颜色强度、相容性、粘度和储存稳定性方面实现了更好的结果。

[0130] 在实施例A的制剂中使用的颜料Blue 15:3可以用本发明例1-3在所有方面令人满意地进行分散。相反,具有对比例1和2的制剂是储存不稳定的,这可以通过在对比例1中储存期间显著的粘度增大和触变性看出。一方面具有非本发明的氧化苯乙烯部分或环氧乙烷部分的对比例3和4的突出之处在于形成非常大量的泡沫。另外具有对比例3的制剂在一周之后就已经无法刺透。具有对比例4的制剂也是储存不稳定的。

[0131] 在实施例B的所有制剂中使用的颜料Yellow 74是可以相对容易分散且因此还可以通过许多分散剂实例以令人满意的方式分散的颜料。在对比例2中看到了糊剂与基础染料的严重不相容,因为观察到了非常严重的擦掉效果。对比例1导致包含挥发性有机组分(VOC/SVOC)的颜料制剂。此外,对比例3和4的突出之处再次为形成大量泡沫并且缺少储存稳定性。

[0132] 在实施例B的制剂中使用的颜料Green 7可以用本发明例1-3在所有方面令人满意地进行分散。在对比例1中再次存在缺少储存稳定性的问题,包括触变和在一周之内粘度增大多于1000mPas。在对比例2中再次出现了严重不相容,因为观察到了非常严重的擦掉效果。

[0133] 颜料Red 101是唯一一例无机颜料。例1也可以将这种无机颜料足够好地分散。在储存时出现轻微的沉降,但是容易再次搅拌起来。在更成熟的制剂配制品中的流变添加剂可以再次平衡这种特性。利用对比例1不能产生可流动的糊剂。

[0134] 对比例1以乙二胺起始并且包含二乙二醇二甲醚作为溶剂,其算作VOC/SVOC。利用这种分散剂可以在有机颜料中实现与本发明例1-3一样良好的颜色强度,但是只有具有要求较低的颜料Yellow 74的糊剂是储存稳定的。对于无机铁氧化物红而言不推荐对比例1。

[0135] 对比例2同样包含乙二胺作为起始物,然而对于在氧化苯乙烯嵌段之前的每个活性胺氧还包含各一个单位的环氧丙烷。这种合成策略允许以无溶剂方式工作,因为通过简单的丙氧基化提高了起始物的分子量。由此满足了无VOC/SVOC分散剂的要求。然而,对比例2常常造成与着色时的基础染料的不相容,这可以通过在黄色和绿色中的大量擦掉效果看出。

[0136] 在颜料Blau 15:3的情况下,糊剂是储存不稳定的,形成了不能简单地再次溶解的大量沉积物。此例因此不满足要求。

[0137] 由胺起始的对比例无法在所有权利要求中和所有所测试的颜料制剂中满足要求。它们不具有本发明的式(I)或(II)作为起始物。

[0138] 具有非本发明的氧化苯乙烯比例($a=1$)的对比例3也不满足这个目的,具有过高环氧乙烷比例($c=35$)的对比例4也是如此。

[0139] 本发明例1-3实现了在颜料分散体方面提出的技术目的,而无论是否已经在多元醇起始物上进行了丙氧基化(是:例1或否:例2-3)。

[0140] 总而言之,只有通过具有多元醇起始物和正确的氧化苯乙烯和环氧乙烷比例的本发明聚合物才实现了这个目的。只有本发明的聚合物满足在由此获得的颜料制剂中的所有所需的指标。

[0141] 植物保护配制品的实例

[0142] 具有430g/L戊唑醇的悬浮液浓缩物

[0143]

组成	SC 1 [%]	SC 2 [%]	SC3 [%]
戊唑醇	40.70	40.70	40.70
例 2	0.60		
对比例 3		0.60	
对比例 4			0.60
Genapol PF 40	1.25	1.25	1.25
丙二醇	5.25	5.25	5.25
Silfoam SE 3060	0.50	0.50	0.50
具有黄原胶(在水中 2% 的溶液)的增稠剂溶液	10.00	10.00	10.00
去离子水	41.70	41.70	41.70
Σ	100.00	100.00	100.00
外观	白色悬浮液	固体	固体
密度 [g/ccm]	1.078	n. f.	n. f.

[0144]

pH 值 [1%的]	6.49	n. f.	n. f.
可悬浮性 [%]	94.26	n. f.	n. f.

[0145] n. f. = 无法确定

[0146] 在具有戊唑醇的植物保护配制品中,仅具有本发明例2的配制品产生了稳定的悬浮液,而具有对比例的配制品变为固态。