



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

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007111936/15, 30.08.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.08.2005

(30) Конвенционный приоритет:
02.09.2004 US 60/606,622

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2008

(45) Опубликовано: 10.05.2010 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 0080226 A1, 01.06.1983. US 4404169 A,
13.08.1983. US 5462738 A, 31.10.1995. RU
2094988 C1, 10.11.1997. US 3428731 A,
18.02.1969. US 2002136685 A1, 26.09.2002.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 02.04.2007

(86) Заявка РСТ:
US 2005/030986 (30.08.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/028853 (16.03.2006)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

ОБЕРХОЛЗЕР Мэттью Ричард (US)

(73) Патентообладатель(и):

**Е.И.ДЮПОН ДЕ НЕМУР ЭНД
КОМПАНИ (US)**

(54) СПОСОБ СТАБИЛИЗАЦИИ ГИДРОКСИДА МЕДИ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в химической промышленности и других отраслях. Способ стабилизации гидроксида меди (II) включает последовательные стадии объединения гидроксида меди (II), водорастворимого ортофосфата и воды для получения смеси и высушивания этой смеси. Предложен стабилизированный гидроксид меди (II), полученный указанным способом, и

композиция, включающая стабилизированный гидроксид меди (II) и по крайней мере один из компонентов: поверхностно-активное вещество, твердый или жидкий разбавитель. Изобретение позволяет повысить стабильность гидроксида меди (II), полученного различными способами, увеличить срок его хранения и устойчивость к тепловому воздействию. 3 н. и 7 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C01G 3/02 (2006.01)*A01N 59/20* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007111936/15, 30.08.2005**(24) Effective date for property rights:
30.08.2005(30) Priority:
02.09.2004 US 60/606,622(43) Application published: **10.10.2008**(45) Date of publication: **10.05.2010 Bull. 13**(85) Commencement of national phase: **02.04.2007**(86) PCT application:
US 2005/030986 (30.08.2005)(87) PCT publication:
WO 2006/028853 (16.03.2006)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

OBERKhOLZER Meht'tju Richard (US)

(73) Proprietor(s):

E.I.DJuPON DE NEMUR EhND KOMPANI (US)**(54) METHOD OF STABILISING COPPER HYDROXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in chemical industry and other fields. The method of stabilising copper (II) hydroxide involves successive stages for combining copper (II) hydroxide, water soluble orthophosphate and water to obtain a mixture and drying the said mixture. Stabilised copper (II) hydroxide obtained using the said method is

proposed, as well as a composition which contains stabilised copper (II) hydroxide and at least one of the following components: a surfactant, a solid or liquid diluent.

EFFECT: invention increases stability of copper (II) hydroxide obtained using different methods, increases its storage period and thermostability.

10 cl, 1 tbl, 3 ex

Уровень техники

Гидроксид меди(II), известный также как гидроксид двухвалентной меди и имеющий химическую формулу $\text{Cu}(\text{OH})_2$, обладает широким разнообразием промышленно важных применений, включая применение в качестве протравы и пигмента при окрашивании текстиля и бумажных волокон, при приготовлении катализаторов и других медных соединений, в красках для морских судов и в фунгицидах и бактерицидах.

Уже в условиях окружающей среды гидроксид меди(II) является термодинамически нестабильным по отношению к разложению до оксида меди(II). Присущая ему нестабильность осложняет производство, распространение и хранение гидроксида меди(II) и содержащих его композиций. Изменение химического состава гидроксида меди(II) до оксида меди(II) может быть постепенным или быстрым и типично сопровождается изменением характерного для гидроксида меди(II) голубого цвета до более зеленоватого тона и, в конечном счете, до черного цвета оксида меди(II).

Несмотря на то что гидроксид меди(II) является термодинамически нестабильным, разнообразные условия оказывают влияние на то, имеет ли место значительное его разложение или нет, а также на скорость разложения (т.е. на кинетику разложения). Хорошо известно, что увеличение температуры способствует разложению гидроксида меди(II) до оксида меди(II). Н. В. Weiser с соавт. J. Am. Chem. Soc. 1942, 64, 503-508 сообщают, что при прочих равных условиях скорость трансформации гидроксида меди(II) в оксид меди(II) тем больше, чем меньше кристаллы гидроксида меди(II). Н. В. Weiser с соавт. сообщают также, что гели гидроксида меди(II), полученные путем добавления небольшого избытка щелочи к раствору соли двухвалентной меди, разлагаются уже при комнатной температуре и даже следовое количество щелочи ускоряет разложение.

Патентная литература раскрывает разнообразие способов промышленного производства гидроксида меди(II). Патенты США 2924505, 3428731, 3628920 и Re 24324 раскрывают способы, включающие фосфат. Патенты США 4490337 и 4808406 раскрывают способы, включающие карбонат; последний способ предоставляет продукт, включающий кроме гидроксида меди значительное количество карбоната меди. Патенты США 1800828, 1867357, 2525242, 2536096 и 3635668 раскрывают способы, включающие аммиак. Способы патентов США 2525242 и 2536096 включают окисление металлической меди в присутствии аммиака, а патент США 4944935 раскрывает похожий способ с заменой всего или части аммиака на ион аммония. Другие способы исходят из растворимой медной соли, типично сульфата меди(II). Патент США 4404169, Европейский патент EP 80226 B1 и PCT Патентная публикация WO 02/083566 A2 описывают способы, исходящие из оксихлорида меди(II). J. Komorowska-Kulik, Zvesty Naukowe Politechniki Slaskiej, Series: Chemistry 2001, 142, 59-66 раскрывает способ, в котором водную суспензию оксихлорида меди(II) приводят в контакт с водным гидроксидом натрия в присутствии глицерина в качестве стабилизатора. Ни один из данных способов не относится к стабилизации гидроксида меди(II), полученного другим способом.

Промышленно используемые способы получения гидроксида меди(II) предоставляют продукты в формах, отличающихся от гелей, описанных Н. В. Weiser с соавт., и имеют большую кинетическую стабильность. Однако температуры реакций в данных способах ограничены температурами, немногим большими комнатной, а срок годности при хранении продуктов гидроксида меди(II) данных способов может быть ограничен, особенно при температурах, значительно превышающих комнатную

температуру. Патент США 3428731 устанавливает, что кристаллический гидроксид меди, полученный посредством способа патента США Re 24324, основанного на использовании фосфата, является стабильным в течение неограниченных периодов времени при температурах не выше 120°F (48,9°C). Патент США 2536096 указывает, что в случае способа окисления, основанного на использовании аммиака, при температурах выше примерно 87°F (31°C) также образуется оксид двухвалентной меди, а при температурах выше 140°F (60°C) он становится продуктом. Патент США 4490337 устанавливает, что в способе, основанном на использовании карбоната, реакционная взвесь может разлагаться при температурах выше 32°C, но раскрывает примеры высушивания продукта при более высоких температурах; с помощью рентгеновского анализа было найдено, что высушенный при 60°C продукт имел высокую степень аморфности.

В случае способа, основанного на использовании фосфата, раскрытого в патентах США Re 24324 и 3428731, предложена последовательность реакции, где фосфат натрия используют для образования фосфата меди(II)-натрия в качестве промежуточного продукта, который затем обрабатывают гидроксидом натрия с образованием гидроксида меди(II) и регенерируют фосфат натрия. Патент США 3428731 устанавливает, что сухой, твердый продукт получают из реакционной смеси путем отделения твердой фазы от маточного раствора, промывания, высушивания и измельчения. Патент США 3428731 устанавливает также, что минорное количество фосфата может быть включено в продукт в виде фосфата кальция путем замещения, по меньшей мере, части гидроксида натрия на гидроксид кальция.

Патент США 2924505 описывает способ получения гидроксида меди, имеющего в своем составе связанный фосфор с содержанием (выраженным как PO₄), по существу, не менее чем 3,5%. Считается, что любое существенное отклонение ниже минимального среднего содержания связанного фосфора приводит к образованию оксида двухвалентной меди. Заявлен некристаллический продукт. Продукт получают путем добавления струй растворов водного сульфата меди и гидроксида натрия к суспензии, образованной из фосфата натрия и сульфата меди. Осажденный продукт промывают для удаления водорастворимых примесей, включая несвязанный фосфат, и затем высушивают при температуре около 140°F (60°C).

Патент США 3628920 описывает способ получения фосфорсодержащего комплекса гидроксида меди, имеющего содержание связанного фосфора, составляющее, по меньшей мере, примерно 2% по массе, рассчитанное на P₂O₅. Комплекс получают путем смешения сульфата меди и фосфорной кислоты с гидроксидом натрия так, чтобы pH оставалась в диапазоне между примерно 10 и 11,5. Поскольку указано, что образовавшийся комплекс разлагается до оксида меди при выдерживании при температуре 112°F (44°C) уже в течение времени от 0,5 до 10 минут, то специально определен диапазон температуры реакции, составляющий 85-110°F (29-43°C), и температуры ниже 85°F (29°C) рекомендованы для продолжительных реакций. Продукт тщательно промывают и затем высушивают при температурах вплоть до 180°F (82°C). Указано, что продукт в форме влажной уплотненной массы является стабильным при температурах вплоть до 150°F (66°C) в течение относительно продолжительных периодов времени.

Патент США 4404169 описывает способ получения гидроксида меди(II), включающий контакт оксихлорида меди с гидроксидом щелочного металла или щелочноземельного металла в присутствии фосфатных ионов в качестве стабилизатора. Указано, что желательно, чтобы температура не превышала 35°C,

предпочтительно 20-25°C, во избежание трансформации некоторого количества гидроксида меди в оксид. Осажденный гидроксид меди отделяют, промывают и снова суспендируют в водной фазе и обрабатывают кислым фосфатом, доводя pH до значения от 7,5 до 9. Затем гидроксид меди отделяют от водной смеси, промывают и суспендируют в воде или высушивают. Европейский патент 80226 В1 описывает водную смесь, используемую в качестве фунгицида. Ни одна из двух ссылок не предоставляет данные по стабильности.

РСТ патентная публикация WO02/083566 А2 описывает способ получения гидроксида меди, содержащего фосфат меди. В данном способе водный раствор оксихлорида двухвалентной меди соединяют с водным гидроксидом натрия в реакторе непрерывного действия, включающим систему встряхивания с большим усилием сдвига. Реакционную массу выдерживают при 20-24°C для завершения реакции и затем обрабатывают водным раствором ортофосфорной кислоты. Затем в реакторе с сильным встряхиванием pH реакционной смеси доводят до 8-8,2 добавлением водного раствора хлорида двухвалентной меди, что приводит к осаждению фосфата меди. Реакционную массу собирают, используя вакуумную фильтрацию, промывают умягченной водой и высушивают, используя распылительную сушилку. Информация, касающаяся стабильности, не раскрыта.

Немецкая патентная публикация DE 19543803А1 описывает способ получения гидроксида-фосфата меди(II) из гидроксида меди(II) и стехиометрического количества фосфорной кислоты для использования в качестве художественного пигмента. Продукт собирают фильтрацией; фильтрационную массу промывают и затем высушивают.

Минимизация разложения гидроксида меди(II) при хранении и использовании важна для многих его применений, включая применение в качестве фунгицида и бактерицида. Для оценки стабильности средств защиты растений продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН описала способ определения ускоренного старения, способ МТ 46, включающий нагревание при 54±2°C в течение 14 суток (см. Manual on Development and Use of FAO Specification for Plant Protection Products, Fifth Edition, January 1999, sections 3.6.2 and 5.1.5). Повышенная температура в данном способе служит для оценки стабильности, если продукты хранят или используют при повышенных температурах, а также для симуляции, но в течение более короткого периода времени, старения в условиях окружающей среды. Разложение гидроксида меди(II) до оксида меди(II) может быть оценено посредством ряда способов, включая рентгеновскую дифракцию и колориметрические измерения.

Несмотря на то что доступны эффективные способы, служащие для получения продуктов гидроксида меди(II) и определения их кинетической стабильности, все же существует потребность в продуктах гидроксида меди(II), имеющих больший срок хранения и большую устойчивость к тепловому воздействию. Особенно желательными являются способы стабилизации (т.е. увеличения кинетической стабильности) продуктов гидроксида меди(II), получаемых известными способами.

Сущность изобретения

Изобретение относится к способу стабилизации гидроксида меди(II), причем способ включает последовательные стадии:

- (a) объединения гидроксида меди(II), водорастворимого фосфата и воды для формирования смеси; и
- (b) высушивания смеси.

Данное изобретение также относится к стабилизированному гидроксиду меди(II),

полученному в соответствии с указанным способом, и к композиции, включающей стабилизированный гидроксид меди(II), полученный в соответствии с указанным способом, и, по меньшей мере, один из компонентов: поверхностно-активное вещество (ПАВ), твердый разбавитель или жидкий разбавитель.

5 Подробное описание изобретения

Упомянутый здесь водорастворимый фосфат включает водорастворимые химические соединения, содержащие ортофосфат или полифосфат, включая олигомеры, такие как пирофосфат, триметафосфат или гексаметафосфат. Термин водорастворимый подразумевает, что растворимость в воде при 20°C составляет, по меньшей мере, 1 г на литр. Примерами водорастворимых фосфатов являются фосфорная кислота, дигидрофосфат натрия, гидрофосфат натрия, фосфат натрия, дигидрофосфат калия, гидрофосфат калия и дигидрофосфат аммония, которые могут быть безводными или гидратированными.

15 Варианты осуществления настоящего изобретения включают:

Вариант осуществления 1. Способ, где водорастворимый фосфат присутствует в количестве, по меньшей мере, примерно 0,1 мол.% относительно гидроксида меди(II).

20 Вариант осуществления 2. Способ варианта 1, где водорастворимый фосфат присутствует в количестве, по меньшей мере, примерно 0,3 мол.% относительно гидроксида меди(II).

Вариант осуществления 3. Способ варианта 2, где водорастворимый фосфат присутствует в количестве, по меньшей мере, от примерно 0,3 мол.% до 2 мол.% относительно гидроксида меди(II).

25 Вариант осуществления 4. Способ, где водорастворимый фосфат присутствует в количестве не более чем примерно 10 мол.% относительно гидроксида меди(II).

Вариант осуществления 5. Способ варианта 4, где водорастворимый фосфат присутствует в количестве не более чем примерно 5 мол.% относительно гидроксида меди(II).

30 Вариант осуществления 6. Способ варианта 5, где водорастворимый фосфат присутствует в количестве не более чем примерно 2 мол.% относительно гидроксида меди(II).

35 Вариант осуществления 7. Способ, где водорастворимый фосфат представляет собой фосфат щелочного металла или аммония.

Вариант осуществления 8. Способ варианта 7, где водорастворимый фосфат представляет собой фосфат натрия или калия.

40 Вариант осуществления 9. Способ варианта 8, где водорастворимый фосфат представляет собой гидрофосфат натрия.

Вариант осуществления 10. Способ варианта 8, где водорастворимый фосфат представляет собой гидрофосфат калия.

Вариант осуществления 11. Способ варианта 8, где водорастворимый фосфат представляет собой дигидрофосфат натрия.

45 Вариант осуществления 12. Способ, где на стадии (а) порошок сухого гидроксида меди (II) добавляют к комбинации воды и водорастворимого фосфата.

Вариант осуществления 13. Способ, где на стадии (а) суспензию гидроксида меди (II) в воде добавляют к комбинации воды и водорастворимого фосфата.

50 Вариант осуществления 14. Способ, где на стадии (а) гидроксид меди (II) в виде высоковлажной твердой фазы добавляют к комбинации воды и водорастворимого фосфата.

Вариант осуществления 15. Способ, где на стадии (а) водорастворимый фосфат

добавляют к смеси гидроксида меди (II) и воды.

Вариант осуществления 16. Способ, где на стадии (b) смесь высушивают распылительной сушкой.

5 Вариант осуществления 17. Способ, где гидроксид меди (II) является кристаллическим.

Вариант осуществления 18. Способ, где гидроксид меди (II) получают способом, в котором используют аммиак.

10 Вариант осуществления 19. Способ варианта 18, где гидроксид меди (II) получают окислением металлической меди кислородом в присутствии аммиака.

Вариант осуществления 20. Способ, где гидроксид меди (II) получают способом, в котором используют фосфат.

Вариант осуществления 21. Способ, где гидроксид меди (II) получают способом, в котором используют карбонат.

15 Вариант осуществления 22. Способ, дополнительно включающий выделение высушенной смеси.

Вариант осуществления 23. Способ варианта 22, дополнительно включающий смешение выделенной высушенной смеси и, по меньшей мере, одного из компонентов: 20 поверхностно-активного вещества, твердого разбавителя или жидкого разбавителя с образованием композиции стабилизированного гидроксида меди(II).

Вариант осуществления 24. Способ варианта 22, дополнительно включающий смешение выделенной высушенной смеси и, по меньшей мере, одного другого биологически активного соединения или агента с получением многокомпонентного 25 пестицида.

В способе настоящего изобретения гидроксид меди(II), водорастворимый фосфат и воду объединяют, типично в контейнере или реакторе подходящего размера, предпочтительно снабженном механическим устройством перемешивания или 30 другими устройствами смешения. Материалы могут быть объединены в любом порядке, но смешение может быть облегчено за счет добавления гидроксида меди к комбинации воды и водорастворимого фосфата. Необязательно, чтобы перед добавлением гидроксида меди водорастворимый фосфат полностью растворился в воде, но это предпочтительно, поскольку предшествующее полное растворение 35 обеспечивает обработку гидроксида меди(II) всем водорастворимым фосфатом и не останется твердого водорастворимого фосфатного исходного материала.

Встряхивание содержимого реактора в течение добавления способствует обеспечению хорошего контакта между кристаллами гидроксида меди(II) и водным раствором 40 водорастворимого фосфата. Материалы могут быть объединены и смешаны при температурах в диапазоне между температурой плавления воды (например, примерно 0°C) и примерно 50°C, но способ хорошо работает при температуре, близкой к комнатной, т.е. при примерно в диапазоне от 20 до 25°C, что наиболее 45 удобно.

Минимальное количество воды, необходимое для формирования смеси, - это такое количество, которое необходимо для растворения водорастворимого фосфата при 50 температуре выбранного способа. Верхний предел количества воды не конкретизирован, но наиболее удовлетворяющим является такое количество воды, которое не уменьшает вязкость взвеси гидроксида меди и не увеличивает ее объем настолько, что функционирование перемешивающего устройства становится небезопасным или неэффективным или дальнейшая обработка (например, перенос взвеси из реакции, использование помольного оборудования, использование

сушильного оборудования) осложняется или проводится с меньшей эффективностью. Так как количество воды, существенно превышающее количество, которое необходимо для растворения водорастворимого фосфата, типично дает незначительное преимущество, то количество добавленной воды предпочтительно не
 5 на много больше количества, необходимого для растворения водорастворимого фосфата.

Водорастворимый фосфат добавляют к воде в количестве, по меньшей мере, 0,1 мол.%, предпочтительно в диапазоне от примерно 0,3 до 2 мол.% и более
 10 предпочтительно - примерно 0,7 мол.% фосфатного иона по отношению к загрузке гидроксида меди(II). Несмотря на то что могут быть использованы большие количества водорастворимого фосфата (например, вплоть до 10 мол.%), типично достаточными и, следовательно, предпочтительными являются меньшие количества (например, вплоть до 2 мол.%). Подходящие водорастворимые фосфаты, которые
 15 здесь упомянуты, включают водорастворимые химические соединения, содержащие ортофосфат или полифосфат, включая олигомеры, такие как пиррофосфат, триметафосфат или гексаметафосфат. Термин водорастворимый подразумевает, что растворимость в воде при 20°C составляет, по меньшей мере, 1 г на литр. Примерами
 20 водорастворимых фосфатов являются фосфорная кислота, дигидрофосфат натрия, гидрофосфат натрия, фосфат натрия, дигидрофосфат калия, гидрофосфат калия и дигидрофосфат аммония, которые могут быть безводными или гидратированными. Типично в настоящем способе водорастворимый фосфат представляет собой фосфат щелочного металла или аммония; предпочтительно водорастворимый фосфат
 25 представляет собой фосфат натрия или калия. Также типично водорастворимый фосфат включает форму ортофосфата, предпочтительно дигидрофосфат или гидрофосфат, наиболее предпочтительно гидрофосфат. Предпочтительным является гидрофосфат натрия (Na_2HPO_4), дигидрофосфат натрия (NaH_2PO_4), гидрофосфат
 30 калия (K_2HPO_4) или дигидрофосфат калия (KH_2PO_4); более предпочтительным является гидрофосфат натрия или гидрофосфат калия; наиболее предпочтительным является гидрофосфат натрия.

Гидроксид меди(II) добавляют либо в виде сухого порошка (например, <5% влаги), в виде взвеси в воде, либо предпочтительно в виде высоковлажной твердой фазы
 35 (например, в виде влажной массы, которую типично получают фильтрацией реакционной смеси, содержащей гидроксид меди). Гидроксид меди может быть получен любым способом, который позволяет выделить в чистом виде достаточно стабильный гидроксид меди для применения в качестве исходного материала в
 40 настоящем способе. Данные способы включают, например, способы, включающие образование гидроксида меди(II) в присутствии аммиака (т.е. аммиачный способ), такие как окисление кислородом металлической меди (например, воздухом), способы, включающие обработку медных солей фосфатом с последующей обработкой основанием (т.е. фосфатный способ), и способы, включающие обработку гидроксидом
 45 медных солей, таких как оксихлорид или окисульфат меди. Гидроксид меди(II) должен иметь голубой цвет как указание на то, что он уже не начал разлагаться в значительной степени. Предпочтительно гидроксид меди (II) представляет собой кристаллический материал, а не гель или твердое аморфное вещество. В способе
 50 настоящего изобретения особое положение занимает гидроксид меди(II), полученный аммиачным способом, особенно способом, включающим окисление металлической меди кислородом в присутствии аммиака. Способ настоящего изобретения также может значительно улучшить стабильность гидроксид меди(II), полученного другими

способами, включая особенно способы, включающие фосфат.

Смешение может быть достигнуто посредством механического устройства. Специальное оборудование не требуется, но предпочтительным является использование дисперсионного лопастного импеллера, установленного на верхнее
5 перемешивающее устройство. Минимальное время смешения содержимого реактора зависит от размера реактора и количеств загруженных материалов. Увеличенные времена смешения не оказывают отрицательного воздействия на способ стабилизации.

После стадии обработки твердый стабилизированный гидроксид меди(II) получают
10 испарением воды из суспензии. Высушивание предпочтительно осуществляют, используя распылительную сушилку (т.е. распылительной сушкой), однако можно использовать встряхиваемую сушилку в виде противня, тонкопленочную сушилку, барабанную сушилку, лотковую сушилку или их комбинации. Условия высушивания
15 будут зависеть от желаемого уровня влажности порошка гидроксида меди. Найдено, что фильтрация как способ сепарации воды от гидроксида меди оказывает отрицательное воздействие на стабилизацию гидроксида меди(II); существенный аспект настоящего изобретения заключается в том, что водный раствор водорастворимого фосфата испаряется на частицах гидроксида меди. Следовательно,
20 в соответствии с настоящим способом взвесь, включающую гидроксид меди(II) и водорастворимый фосфат, высушивают без фильтрации (или сепарации твердой фазы другими способами, такими как центрифугирование), предшествующей высушиванию. Соответственно фильтрация взвеси и промывание (т.е. прополаскивание) фильтрационной массы водой перед высушиванием представляло бы собой
25 противоположность настоящему способу.

После высушивания стабилизированного гидроксида меди(II), его типично извлекают (т.е. собирают) из сушилки для использования в промышленно важных применениях, таких как приготовление фунгицидных и бактерицидных композиций.
30 Высушенный стабилизированный твердый гидроксид меди(II) обычно имеет физические характеристики, схожие с характеристиками высушенного исходного гидроксида меди(II), который типично представляет собой порошок. Порошок высушенного стабилизированного твердого гидроксида меди(II) может быть либо агломерированным, что приводит к формированию хрупкой массы, или рыхлым в
35 зависимости от таких факторов, как тип сушилки. Распылительные сушилки обычно высушивают стабилизированный твердый гидроксид меди(II) в форме рыхлого порошка. Способы извлечения высушенных твердых фаз из сушилок хорошо известны в данной области техники, и оптимальные способы будут очевидны специалисту в
40 данной области техники в зависимости от конфигурации сушилки и физической природы высушенного продукта. Распылительные сушилки часто включают конусообразную полость, которая служит для сбора высушенного порошка и направляет его к узкому отверстию в нижней части; затем порошок может быть легко направлен в контейнер для хранения, смешивающий аппарат, мельницу или в другое
45 обрабатывающее устройство. Для получения фунгицидных и бактерицидных композиций извлеченный высушенный гидроксид меди(II) типично смешивают с, по меньшей мере, одним из компонентов: поверхностно-активным веществом, твердым разбавителем или жидким разбавителем. Например, смешение с водой в качестве
50 жидкого разбавителя приводит к формированию композиции в виде водной жидкой суспензии. Многокомпонентные пестициды могут быть образованы путем смешения извлеченного высушенного стабилизированного гидроксида меди(II) с, по меньшей мере, одним другим биологически активным соединением или агентом.

После того как гидроксид меди(II) подвергли обработке, размер его частиц может быть уменьшен с использованием различных помольных приспособлений без отрицательного воздействия на стабилизацию. Если необходимо уменьшить размер частиц, то гидроксид меди(II) предпочтительно перемалывают, когда он находится еще в виде взвеси, то есть перед испарением воды (например, распылительной сушкой). Однако перемалывание высушенного гидроксида меди(II) не оказывает отрицательного воздействия на его стабильность.

Настоящий способ стабилизации может быть осуществлен на практике с использованием дискретных загрузок или путем непрерывной или полунепрерывной эксплуатации.

Настоящий способ предоставляет значительное преимущество, заключающееся в том, что гидроксид меди(II) может быть стабилизирован так, что он химически не превращается в оксид меди и интенсивность тона его голубого цвета существенно не ослабевает при действии повышенных температур. Такое поведение наблюдается, когда гидроксид меди нагревают либо сам по себе в виде порошка, либо в виде смеси с водой. Другое преимущество способа заключается в том, что стабилизация гидроксида меди может быть достигнута уже после получения гидроксида меди. Это особенно полезно, поскольку способ стабилизации может быть применен к гидроксиду меди, полученному любым из промышленных способов, и при этом не требуется модификация их режимов обработки. Кроме того, несмотря на то что настоящий способ стабилизирует гидроксид меди(II), способ не приводит к значительному изменению качества гидроксида меди(II) в отношении, например, процента меди или в отношении размера частиц.

Без дальнейшего уточнения предполагается, что специалист в данной области техники, используя предшествующее описание, может применить настоящее изобретение в его наиболее полном объеме. Следующие примеры, следовательно, необходимо интерпретировать только как иллюстративные и никоим образом не ограничивающие данное описание изобретения.

Аналитические примеры

Стабильность гидроксида меди(II) желательно измерять при повышенных температурах как для того, чтобы оценить стабильность, если гидроксид меди(II) хранят или используют при повышенных температурах, так и для симуляции в течение сокращенного времени старения при более низких температурах. В настоящее время описано несколько способов тестирования для оценки стабильности порошкообразного гидроксида меди(II). В данных способах разложение гидроксида меди(II) удобно измерять колориметрически, поскольку гидроксид меди(II) имеет ярко-голубой цвет, теряемый в ходе своего разложения; оксид меди(II) является черным. “Способ испытания в сушильном шкафу” в аналитическом примере 1 включает нагревание сухого порошка гидроксида меди(II) при 54°C, как это делается в способе МТ 46 FAO (продовольственной и сельскохозяйственной организации ООН), цитированном в разделе уровень техники. Так как гидроксид меди(II) можно хранить и использовать также в виде водной взвеси или суспензии, то “Способ испытания горячей водой” в аналитическом примере 2 и “Способ испытания горячей водой с увеличивающейся температурой” включает нагревание водной взвеси гидроксида меди(II).

Аналитический пример 1

Способ испытания в сушильном шкафу

В данном тесте, обозначенном здесь как способ “испытания в сушильном шкафу”,

некоторое количество порошка гидроксида меди(II) помещают в стеклянный контейнер и плотно герметично закрывают крышкой. Цвет порошка в стеклянном контейнере измеряют, используя колориметр (например, Colorport производства Color Instruments, Inc., Форт Лодердейл, Флорида, изделие № 34707X), и регистрируют
 5 показатель “b” согласно цветовой модели CIELAB (разработка которой спонсирована Международной комиссией по освещению). Согласно цветовой модели CIELAB показатели “b” голубых материалов представляют собой отрицательные числа: чем больше интенсивность голубого цвета, тем отрицательнее число. Герметично
 10 закрытый стеклянный контейнер помещают в сушильный шкаф, температуру которого поддерживают при постоянном значении в 54°C. Контейнер периодически извлекают для проведения дополнительных измерений, не забывая перемешивать содержимое контейнера перед измерением цвета.

Аналитический пример 2

Способ испытания горячей водой

В данном тесте, обозначенном здесь как “испытание горячей водой”, некоторое количество порошка гидроксида меди(II) смешивают с водой в стеклянном контейнере подходящего размера. Типичное соотношение представляет собой: 5 г $\text{Cu}(\text{OH})_2$ на 100
 20 г воды. При перемешивании взвесь нагревают в течение от 5 до 15 минут до температуры, по меньшей мере, 70°C и выдерживают при данной температуре при перемешивании в течение, по меньшей мере, 30 минут. Альтернативно, можно использовать более высокие температуры вплоть до 90°C. Цвет взвеси наблюдают на всем протяжении выдержки при повышенной температуре. После истечения
 25 необходимого времени выдержки взвесь охлаждают и переносят в стеклянный контейнер и герметично закрывают крышкой. Затем цвет взвеси определяют с использованием колориметра, такого как описанный в аналитическом примере 1.

Аналитический пример 3

Способ испытания горячей водой с увеличивающейся температурой

В данном тесте, обозначенном здесь как “испытание горячей водой с увеличивающейся температурой”, взвесь, сформированную, как описано в аналитическом примере 2, подвергают воздействию увеличивающихся температур, то есть выдерживают в течение 30 минут при 70°C, затем немедленно следует выдержка в
 35 течение 30 минут при 80°C, затем немедленно следует выдержка в течение 30 минут при 90°C. В данном видоизменении перемешивание проводят посредством вихрегенератора и используют конденсатор для минимизации потерь воды на испарение. Определение цвета проводят, как описано в аналитических примерах 1 и 2.

Примеры настоящего способа

Пример 1

Способ обработки гидроксида двухвалентной меди, полученного аммиачным способом, гидрофосфатом натрия и распылительной сушилкой

В пластиковый контейнер помещали гидрофосфат натрия (Na_2HPO_4 , 3,5 г, 24,7
 45 ммоль), а затем воду (415 г). Содержимое пластикового контейнера перемешивали до получения прозрачного раствора. Затем в пластиковый контейнер помещали коммерчески доступный порошок гидроксида меди (коммерчески доступный технического сорта, включающий кристаллы гидроксида меди(II), полученный
 50 способом окисления металлической меди в присутствии аммиака, 350 г, 3,59 моль). (Следовательно, количество фосфата составляло 0,69 мол.% относительно гидроксида меди, эквивалент также составлял примерно 0,67% по массе на PO_4 и 0,50% по массе на P_2O_5 .) Содержимое контейнера перемешивали в течение 15 минут при 500 об/мин,

используя дисперсионную лопасть (например, дисперсионную лопасть “дизайна Е” производства Indco, Inc., Нью-Олбани, Индиана). Получившуюся взвесь просеивали через проволочное сито 50 меш для удаления минимального количества агломератов. Просеянную взвесь подавали в распылительную сушилку (GEA Niro, Копенгаген) со скоростью 30 мл/минуту. Приблизительные размеры распылительной сушилки составляли 3 фута (0,91 м) в диаметре и 6 футов (1,83 м) в высоту. Конечная температура распылительной сушилки варьировалась в диапазоне между 70 и 95°C во время распылительной сушки. Производили голубой порошок с уровнем влажности, составляющим 1,0%, измеренным посредством рычажных весов со шкалой, проградуированной в процентах влажности, и имеющим средний показатель “b”, равный -8,07, рассчитанный как среднее трех измерений.

Как обработанный порошок гидроксида меди, так и необработанный порошок технического гидроксида меди подвергали испытанию горячей водой, как описано в аналитическом примере 2. Уже после 5 минут при 70°C взвесь, состоящая из необработанного технического гидроксида меди и воды, приобретала темно-зеленый цвет (т.е. “b” > 0). После 30 минут при температуре в диапазоне между 67,9°C и 71,4°C взвесь, состоящая из обработанного гидроксида меди и воды, оставалась голубой. После охлаждения показатель “b” взвеси составлял -5,53.

Как обработанный порошок гидроксида меди, так и необработанный порошок технического гидроксида меди подвергали испытанию в сушильном шкафу, как описано в аналитическом примере 1. Средние показатели “b” рассчитывали как среднее трех измерений. В таблицу 1 внесены средние показатели “b” для двух порошков гидроксида меди как функция времени нахождения в сушильном шкафу.

Таблица 1 Воздействие нагревания в сушильном шкафу на обработанный и необработанный гидроксид меди			
Необработанный гидроксид меди		Обработанный гидроксид меди	
Время (сутки)	Показатель “b”	Время (сутки)	Показатель “b”
0	-8,15	0	-8,07
7	-5,61	6	-7,81
12	-4,02	11	-7,60
18	9,92	17	-7,56
27	9,25	26	-7,36

Как можно видеть из данных таблицы 1, для обработанного при помощи настоящего способа стабилизации гидроксида меди(II) наблюдается лишь небольшое уменьшение интенсивности голубого цвета при нагревании в сушильном шкафу при 54°C в течение 26 суток. Напротив, необработанный гидроксид меди(II) быстро разлагается при 54°C.

Пример 2

Способ обработки гидроксида двухвалентной меди гидрофосфатом натрия и в вакуум-сушильном шкафу

В круглодонную стеклянную колбу объемом 1000 мл помещали гидрофосфат натрия (Na_2HPO_4 , 2,0 г, 14,1 ммоль), а затем воду (200 г). Содержимое колбы перемешивали при помощи магнитной мешалки до получения прозрачного раствора. Затем в колбу помещали 156 г влажной массы гидроксида меди(II) (приблизительно 36% воды по массе; полученного от предприятия-изготовителя, использующего способ окисления металлической меди в присутствии аммиака). Следовательно, количество фосфата составляло 1,38 мол.% относительно гидроксида

меди, эквивалент также составлял примерно 1,3% по массе на PO_4 и 2,0% по массе на P_2O_5 . Содержимое дополнительно перемешивали при помощи магнитной мешалки до получения однородной взвеси. Затем колбу герметично закрывали и выдерживали при температуре окружающей среды в течение двух суток. После этого голубую взвесь выливали в поддон для сушки, изготовленный из стекла. Для облегчения переноса использовали небольшое количество воды. Поддон помещали в вакуум-сушильный шкаф, нагреваемый в диапазоне между 45 и 50°C и эксплуатируемый при пониженном давлении в диапазоне между 2,4 psia и 4,9 psia (между 16,7 и 33,6 кПа). Для облегчения удаления воды слабый ток газообразного азота пропускали через сушильный шкаф на всем протяжении высушивания. Приблизительно после 24 часов поддон извлекали из сушильного шкафа и продукт извлекали в виде сухой, легкой голубой порошковой массы, имеющей показатель “b”, равный -11,32. Данные порошкового рентгенодифракционного анализа обработанного порошка соответствовали гидроксиду меди.

Высушенный порошок гидроксида меди подвергали испытанию горячей водой, как описано в аналитическом примере 2. Спустя 30 минут при примерно 70°C взвесь, состоящая из обработанного гидроксида меди и воды, оставалась голубой. После охлаждения показатель “b” взвеси был равен -4,89.

Пример 3

Способ обработки гидроксида двухвалентной меди, полученного фосфатным способом, гидрофосфатом натрия и распылительной сушилкой

В пластиковый контейнер помещали гидрофосфат натрия (Na_2HPO_4 , 3,0 г, 21,1 ммоль), а затем воду (400 г). Содержимое пластикового контейнера перемешивали до получения прозрачного раствора. Затем в пластиковый контейнер помещали коммерчески доступный порошок гидроксида меди (коммерчески доступный технический сорт, включающий кристаллы гидроксида меди(II), полученный фосфатным способом, 150 г, 3,59 моль, каждые 50 г из трех отдельных партий). Следовательно, количество фосфата составляло 1,37 мол.% относительно гидроксида меди, эквивалент также составлял примерно 1,32% по массе на PO_4 и 1,96% по массе на P_2O_5 . Содержимое контейнера перемешивали в течение 15 минут при 500 об/мин, используя дисперсионную лопасть (например, дисперсионную лопасть “дизайна Е” производства Indco, Inc., New Albany, Индиана). Получившуюся взвесь просеивали через проволочное сито 50 меш для удаления минимального количества агломератов. Просеянную взвесь подавали в распылительную сушилку (GEA Niro, Copenhagen) со скоростью 30 мл/минуту, как описано в примере 1. Производили голубой порошок, имеющий средний показатель “b”, равный -10,59, рассчитанный как среднее трех измерений.

Как обработанный порошок гидроксида меди, так и необработанный порошок технического гидроксида меди подвергали испытанию горячей водой, как описано в аналитическом примере 2. Уже через 15 минут при 70°C взвесь, состоящая из необработанного технического гидроксида меди и воды, приобретала темно-зеленый цвет (т.е. “b” > 0). Через 30 минут при 70°C или более взвесь, состоящая из обработанного гидроксида меди и воды, оставалась голубой. После охлаждения средний показатель “b” взвеси составлял -9,11, рассчитанный как среднее трех измерений.

Рецептура/Практическое применение

Полученный по настоящему способу стабилизированный гидроксид меди(II) может быть использован для любых целей, для которых возможно использование гидроксида

меди(II). Вследствие своей стабильности гидроксид меди(II), полученный с помощью настоящего способа, особенно подходит в качестве активного ингредиента фунгицидов и бактерицидов. В фунгицидных и бактерицидных продуктах гидроксид меди(II) обычно используют в виде рецептуры или композиции со стабильным с точки зрения сельского хозяйства носителем, включающим, по меньшей мере, один из компонентов: жидкий разбавитель, твердый разбавитель или ПАВ. Ингредиенты рецептуры или композиции выбирают так, чтобы они соответствовали физическим свойствам гидроксида меди(II) и любым другим активным ингредиентам, способу применения и факторам окружающей среды, таким как тип почвы, влажность и температура. Подходящие рецептуры включают жидкости, такие как суспензии и т.п., которые по выбору могут быть сгущены в гели. Подходящие рецептуры далее включают твердые фазы, такие как пудры, порошки, гранулы, дробинки, таблетки, пленки (включая нанесенные на семена покрытия) и т.п., которые могут быть диспергируемыми в воде ("смачиваемыми"). Активный ингредиент может быть (микро)инкапсулирован и далее оформлен в суспензионную или твердофазную рецептуру; альтернативно вся рецептура активного ингредиента может быть инкапсулирована (или "покрыта покрытием"). Инкапсуляция может контролировать или замедлять высвобождение активного ингредиента. Распыляемые рецептуры можно разбавлять подходящей средой и использовать так, что распыляемые объемы составляют от примерно одного до нескольких сотен литров на гектар. Высокопрочные композиции используют главным образом в качестве полупродуктов для дальнейшей рецептуры.

Типично, рецептуры будут содержать эффективные количества гидроксида меди(II) и любых других активных ингредиентов, разбавителя и ПАВ в пределах следующих приблизительных диапазонов, которые в сумме составляют 100 процентов по массе, табл.2.

	Массовый процент		
	Активный ингредиент	Разбавитель	ПАВ
Диспергируемые в воде и водорастворимые гранулы, таблетки и порошки	0,001-90	0-99,999	0-15
Суспензии, эмульсии, растворы (включая эмульгируемые концентраты)	1-50	40-99	0-50
Пудры	1-25	70-99	0-5
Гранулы и дробинки	0,001-99	5-99,999	0-15
Высокопрочные композиции	90-99	0-10	0-2

Типичные твердые разбавители описаны в работе Watkins, et al., Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers, 2nd Ed., Dorland Books, Caldwell, New Jersey. Типичные твердые разбавители описаны в работе Marsden, Solvents Guide, 2nd Ed., Interscience, New York, 1950. Список ПАВ и рекомендации по их использованию приведены в McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, Allured Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey, а также в работе Sisely and Wood, Encyclopedia of Surface Active Agents, Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964. Все рецептуры могут содержать небольшие количества добавок для уменьшения пенообразования, слеживания, ржавления, предотвращения развития микроорганизмов и т.п. или загустители для увеличения вязкости.

ПАВ включают, например, полиэтоксигированные спирты, полиэтоксигированные алкилфенолы, эфиры жирных кислот и полиэтоксигированного сорбитана,

диалкилсульфосукцинаты, алкилсульфаты, алкилбензолсульфонаты, органосилоконы, N,N-диалкилтаураты, лигнинсульфонаты, конденсаты нафталинсульфоната и формальдегида, поликарбоксилаты, сложные эфиры глицерина, блок-сополимеры полиоксиэтилена/полиоксипропилена и алкилполигликозиды, где число звеньев глюкозы, называемое степенью полимеризации (D.P.), может изменяться в диапазоне от 1 до 3, и алкильные звенья могут изменяться от C₆ до C₁₄ (см. Pure and Applied Chemistry 72, 1255-1264). Твердые разбавители включают, например, глины, такие как бентонит, монтмориллонит, аттапульгит и каолин, крахмал, сахар, диоксид кремния, тальк, диатомовую землю, мочевины, карбонат кальция, карбонат и бикарбонат натрия и сульфат натрия. Жидкие разбавители включают, например, воду, N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид, N-алкилпирролидон, этиленгликоль, полипропиленгликоль, пропиленкарбонат, эфиры двухосновных кислот, парафины, алкилбензолы, алкилнафталины, глицерин, триацетин, оливковое масло, касторовое масло, льняное масло, тунговое масло, сезамовое масло, кукурузное масло, арахисовое масло, масло хлопчатника, соевое масло, рапсовое масло и кокосовое масло, эфиры жирных кислот, кетоны, такие как циклогексанон, 2-гептанон, изофорон и 4-гидрокси-4-метил-2-пентанон, ацетаты, такие как гексилацетат, гептилацетат и октилацетат, и спирты, такие как метанол, циклогексанол, деканол, бензиловый и тетрагидрофурфуриловый спирт.

Подходящие рецептуры данного изобретения могут также содержать материалы, хорошо известные специалистам в данной области техники в качестве вспомогательных добавок к рецептурам, такие как антивспениватели, пленкообразователи и красители. Антивспениватели могут включать диспергируемые в воде жидкости, включающие полиорганосилоксаны наподобие Rhodorsil® 416. Пленкообразователи могут включать поливинилацетаты, сополимеры поливинилацетата, сополимер поливинилпирролидона-винилацетата, поливиниловые спирты, сополимеры поливинилового спирта и воски. Красители могут включать диспергируемые в воде жидкие красящие композиции наподобие Pro-lzed® Colorant Red. Специалисту в данной области техники будет понятно, что данный список вспомогательных добавок к рецептурам не является исчерпывающим. Подходящие примеры вспомогательных добавок к рецептурам включают примеры, перечисленные в настоящей заявке, и примеры, приведенные в работе McCutcheon's 2001, Volume 2: Functional Materials, опубликованной MC Publishing Company, и в РСТ Публикации WO 03/024222.

Пудры и порошки могут быть получены путем смешения и обычно измельчения как в молотковой мельнице, так и в струйной мельнице. Суспензии обычно получают мокрым помолом; см., например, патент США 3060084. Гранулы и дробинки могут быть получены распылением активного материала на предварительно сформованные гранулированные носители или способами агломерации. См. Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, December 4, 1967, pp 147-48, Perry's Chemical Engineering's Handbook, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, стр.8-57 и далее и WO 91/13546. Дробинки могут быть получены, как описано в патенте США 4172714. Диспергируемые в воде и водорастворимые гранулы могут быть получены в соответствии с рекомендациями патента США 4144050, патента США 3920442 и патента DE 3246493. Таблетки могут быть получены в соответствии с рекомендациями патента США 5180587, патента США 5232701 и патента США 5208030. Пленки могут быть получены в соответствии с рекомендациями патента GB 2095558 и патента

США 3299566.

Для дополнительных сведений, относящихся к технологии получения рецептур, см. работу T. S. Woods, "The Formulator's Toolbox - Product Forms for Modern Agriculture" в Pesticide Chemistry and Bioscience, The Food-Environmental Challenge, T. Brooks and T. R. Roberts, Eds., Proceedings of the 9th International Congress on Pesticide Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, pp.120-133. См. также патент США 3235361 со столбца 6, строка 16, по столбец 7, строка 19 и примеры 10-41; патент США 3309192 со столбца 5, строка 43, по столбец 7, строка 62 и примеры 8, 12, 15, 39, 41, 52, 53, 58, 132, 138-140, 162-164, 166, 167 и 169-182; патент США 2891855 со столбца 3, строка 66, по столбец 5, строка 17 и примеры 1-4; работу Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, pp.81-96; работу Hance et al., Weed Control Handbook, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989; и работы Developments in formulation technology, PJB Publications, Richmond, UK, 2000.

В следующих примерах все проценты являются массовыми, и все рецептуры получены общепринятыми способами. Под стабилизированным гидроксидом меди(II) подразумевается гидроксид меди(II), стабилизированный согласно настоящему способу.

Пример А

Высокопрочный концентрат

стабилизированный гидроксид меди(II)	98,5%
аэрогель диоксида кремния	0,5%
синтетический аморфный тонкоизмельченный диоксид кремния	1,0%

Пример В

Смачиваемый порошок

стабилизированный гидроксид меди(II)	65,0%
простой эфир додецилфенола и полиэтиленгликоля	2,0%
лигнинсульфонат натрия	4,0%
силикоалюминат натрия	6,0%
монтмориллонит (прокаленный)	1,0%

Пример С

Гранула

стабилизированный гидроксид меди(II)	10,0%
гранулы аттапульгита (нелетучее вещество, 0,71/0,30 мм; U.S.S. сито № 25-50)	90,0%

Пример D

Водная суспензия

стабилизированный гидроксид меди(II)	25,0%
гидратированный аттапульгит	3,0%
неочищенный лигнинсульфонат кальция	10,0%
дигидрофосфат натрия	0,5%
вода	61,5%

Пример Е

Экструдированная дробинка

стабилизированный гидроксид меди(II)	25,0%
--------------------------------------	-------

безводный сульфат натрия	10,0%
неочищенный лигнинсульфонат кальция	5,0%
алкилнафталинсульфонат натрия	1,0%
кальцевый/магниевый бентонит	61,5%

5

В композициях фунгицидов и бактерицидов стабилизированный гидроксид меди(II) настоящего изобретения также можно смешивать с одним или большим числом других инсектицидов, фунгицидов, нематоцидов, бактерицидов, акарицидов, регуляторов роста, химических стерилизаторов, коммуникационных агентов, репеллентов, аттрактантов, феромонов, пищевых стимуляторов или других биологически активных соединений или агентов для формирования многокомпонентного пестицида, дающего намного более широкий спектр сельскохозяйственной защиты. Примерами таких сельскохозяйственных защитных средств, которые можно использовать для составления рецептов с соединениями настоящего изобретения, являются: инсектициды, такие как абамектин, ацефат, азинофос-метил, бифентрин, бупрофезин, карбофуран, хлорфенапир, хлорпирифос, хлорпирифос-метил, цифлутрин, бета-цифлутрин, цигалотрин, лямбда-цигалотрин, дельтаметрин, диафентиурон, диазинон, дифторбензурон, диметоат, эсфенвалерат, феноксикарб, фенпропатрин, фенвалерат, фипронил, флуцитринат, тау-флувалинат, фонофос, имидаклоприд, индоксикарб, изофенфос, малатион, метальдегид, метамидофос, метидатион, метомил, метопрен, метоксиклор, монокротофос, оксамил, паратион, паратион-метил, перметрин, фورات, фосалон, фосмет, фосфамидон, пиримикарб, профенофос, ротенон, сульпрофос, тебуфенозид, тефлутрин, тербуфос, тетрахлорвинфос, тиодикарб, тралометрин, трихлорфон и трифлумурон; фунгициды, такие как ацибензолар, азоксистробин, биномиал, бластицидин-S, бордоская жидкость (трехосновный сульфат меди), боскалид/никобифен, бромуконазол, бутиобат, карпропамид (KTU 3616), каптафол, каптан, карбендазим, хлоронеб, хлороталонил, клотримазол, оксихлорид меди, соли меди, цимоксанил, ципроконазол, ципродинил (CGA 219417), (S)-3,5-дихлор-N-(3-хлор-1-этил-1-метил-2-оксопропил)-4-метилбензамид (RH 7281), диклоцимет (S-2900), дикломезин, диклоран, дифеноконазол, (S)-3,5-дигидро-5-метил-2-(метилтио)-5-фенил-3-(фениламино)-4-Н-имидазол-4-он (RP 407213), диметоморф, димоксистробин (SSF-126), диниконазол, диниконазол-М, додин, эконазол, эдифенфос, эпоксиконазол (BAS 480F), фамоксадон, фенаримол, фенбуконазол, фенкарамид (SZX0722), фенпиклонил, фенпропидин, фенпропиморф, фентин ацетат, фентин гидроксид, флуазилам, флудиоксонил, флуметовер (RPA 403397), флухинконазол, флусилазол, флутоланил, флутриафол, фолпет, фосэтил-алюминий, фуралаксил, фураметапир (S-82658), гексаконазол, имазалил, 6-иод-3-пропил-2-пропилокси-4(3H)-хиназолинон, ипконазол, ипробенфос, ипродион, изоконазол, изопропиолан, касугамицин, крезоксим-метил, манкозеп, манеб, мефеноксам, мепронил, металаксил, метконазол, метоминостробин/феноминостробин (SSF-126), миконазол, миклобутанил, нео-азоцин (метанарсонат трехвалентного железа), нуаримол, оксациксил, пенконазол, пенцикурон, пикоксистробин, пробеназол, прохлораз, пропамокарб, пропиконазол, пираклостробин, пирифенокс, пириметанил, прохлораз, пирифенокс, пирохилон, хиноксифен, спироksamин, сера, тебуконазол, тетраконазол, тиабендазол, тифлузамид, тиофанат-метил, тирам, триадимефон, триадименол, триаримол, трициклазол, трифлуксистробин, трифорин, тритиконазол, униконазол, валидамицин и винклозолин; нематоциды, такие как альдоксикарб и фенамифос; бактерициды, такие как стрептомицин; акарициды, такие как амитраз, хинометионат, хлорбензилат,

50

цигексатин, дикофол, диенохлор, этоксазол, феназахин, фенбутатин оксид, фенпропатрин, фенпироксимат, гекситиазокс, пропаргит, пиридабен и тебуфенпирад; и биологические агенты, такие как *Bacillus thuringiensis*, дельта эндотоксин *Bacillus thuringiensis*, бакуловирус и энтомопатогенные бактерии, вирусы и грибки. Данные
 5 разнообразные компоненты смешивают с соединениями настоящего изобретения так, что массовые отношения этих компонентов к соединениям настоящего изобретения типично находятся в диапазоне между 100:1 и 1:100, предпочтительно между 30:1 и 1:30, более предпочтительно между 10:1 и 1:10 и наиболее предпочтительно между 4:1
 10 и 1:4.

В некоторых случаях комбинирование с другими фунгицидами, имеющими похожий спектр регуляции, но иной механизм действия, будет особенно полезно для контролирования резистентности.

Регуляцию заболеваний растений обычно осуществляют, нанося эффективное
 15 количество гидроксида меди(II), стабилизированного в соответствии с настоящим способом (например, в виде составленной композиции), либо до, либо после инфицирования, предпочтительно до инфицирования, на нуждающийся в защите участок растения, такой как корни, стебли, листва, плоды, семена, клубни или
 20 луковицы, или вводя в среду (почву или песок), в которой произрастают нуждающиеся в защите растения. Соединения также можно наносить на семя для защиты семени и рассады.

Формула изобретения

25 1. Способ стабилизации гидроксида меди (II), включающий последовательные стадии:

(а) объединения гидроксида меди (II), водорастворимого ортофосфата и воды для получения смеси; и

30 (b) высушивания смеси.

2. Способ по п.1, где на стадии (а) сухой порошок гидроксида меди (II) добавляют к комбинации воды и водорастворимого ортофосфата.

3. Способ по п.1, где на стадии (а) взвесь гидроксида меди (II) в воде добавляют к комбинации воды и водорастворимого ортофосфата.

35 4. Способ по п.1, где на стадии (а) гидроксид меди (II) в виде высоковлажной твердой фазы добавляют к комбинации воды и водорастворимого ортофосфата.

5. Способ по п.1, где гидроксид меди (II) является кристаллическим.

6. Способ по п.1, где гидроксид меди (II) получают окислением металлической меди
 40 кислородом в присутствии аммиака.

7. Способ по п.1, где гидроксид меди (II) получают способом, использующим фосфат.

8. Способ по п.1, где гидроксид меди (II) получают способом, использующим карбонат.

45 9. Стабилизированный гидроксид меди (II), получаемый согласно способу по п.1.

10. Композиция, включающая стабилизированный гидроксид меди (II), получаемый согласно способу по п.1, и, по крайней мере, один из компонентов: поверхностно-активное вещество, твердый разбавитель или жидкий разбавитель.