



Találmányunk tárgya eljárás (I) és (II) általános képletű nemionos és anionos típusú felületaktív anyagok előállítására — ahol a képletben

R<sup>1</sup> és R<sup>2</sup> együttesen olyan szénhidrogénláncot jelentenek, amely —(CH = CH)<sub>q</sub>-csoporttal kiegészítve a szójazsír-sav alkilcsoportjának felel meg, jelentése —(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub> —, —CH = CH- vagy fenilén-csoport,  
 Q jelentése —(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>- vagy —(CH/CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-csoport,  
 R<sup>3</sup> és R<sup>4</sup> jelentése 1—8 szénatomos alkil-csoport,  
 n jelentése 3—60-ig terjedő egész szám,  
 p jelentése 0—6-ig terjedő egész szám, és  
 q 1,0—1,5 közötti számot jelent —.

A találmány tárgyát képezik továbbá olyan stabil növényvédőszer, melyek felületaktív anyagként (I) és/vagy (II) általános képletű felületaktív anyagot tartalmaznak.

A nemionos típusú felületaktív anyagok legnagyobb részét alkilén-oxid adduktumok. Az alkilén-oxid lánc jelenti a molekula hidrofób részét, míg a hozzá kapcsolódó, többnyire vízben nem oldódó rész a hidrofób részt. Legismertebbek az etilén-oxid adduktumok, amelyeket, a reakcióképes etilén-oxidból és savas karakterű hidrogént tartalmazó vegyületekből polikondenzációs reakcióban lehet előállítani.

Savas karakterű hidrogént tartalmazó vegyületek alkilfenolokat, zsíralkoholokat, zsírsavakat, zsírsavamidokat, zsírsavakból előállított aminovegyületeket, merkaptánokat alkalmaznak. Így a poláros és/vagy apoláros rész változtatásával sokféle felületaktív anyagot lehet előállítani, amelyek tulajdonságai széles határok között változnak, illetve tudatosan változtathatók.

Az első alaptípusnak is tekinthető etoxilezett nemionos típusú felületaktív anyagok — az etoxilezett zsíralkoholok és zsírsavak — 1932-ben jelentek meg, mint mosószer alapanyagok. Később ezekben a felületaktív anyagokban hidrofób részként alkilfenolokat is használtak. Igen előnyös tulajdonságaik miatt (elsősorban amiatt, hogy nem érzékenyek keményvízre és pH-ra sem) minden felületaktív anyagot felhasználó iparágban elterjedtek. Időközben az egyes iparágakhoz célirányosan — ezeknek az alaptípusoknak kémiai módosításával — speciálisabb és nagyobb hatású felületaktív anyagokat fejlesztettek ki.

Így a fent említett alaptípusokban a hidrofób részt zsírsavamidra vagy alkilamidoxiddra változtatva kiváló habzóképeségű és habstabilitású anyagokat lehet előállítani. Ugyanígy például az etoxilezett zsíralkoholok vagy alkilfenolok kénsav észterei (833 146 sz. angol szabadalmi leírás), továbbá az etoxilezett zsírsavamidok kénsav észterei jó habzóképeségűek. Ezeket a felületaktív anyagokat samponok és habfürdők alapanyagaként alkalmazzák.

Egyes esetekben éppen a habzás nem kívánatos. Ebben az esetben is mind a hidrofób (2 859 250 sz. Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás), mind a hidrofób rész (3 022 335 sz. Amerikai Egyesült Államok-beli szabadalmi leírás) szerkezetének alkalmas megválasztásával elérhető a kívánt eredmény.

Hasonlóképpen a kémiai szerkezet alkalmas megválasztásával, elsősorban az etoxi lánc hosszának növelésével érhetjük el, hogy a felületaktív anyag antisztatizáló hatású legyen. Az 1 184 494 sz. Német Szöv-

vetségi Köztársaság-beli szabadalmi leírás szerint viszont etoxilezett alkil-alkil származékokban a hidrofób rész kémiai szerkezetét változtatva érhető el antisztatizáló hatás.

5 Biológiailag aktív hatóanyagok — így például növényvédőszer formálásánál a felületaktív anyagok elsőrendű feladata, hogy a készítményből megfelelő diszperzítási fokú, stabil emulzió vagy szuszpenzió spontán képződését biztosítsa. Minden egyéb kedvező hatás, amely a felhasznált felületaktív anyagnak tulajdonítható már plusz hatásnak tekinthető. A felületaktív anyagok befolyásolhatják a növényvédőszer készítmények hatékonyságát is. Ugyanis herbicid, fungicid illetve inszekticid készítmények esetében a felületaktív anyagoktól függ, hogy a készítmény hogyan nedvesíti a növényt, a gombákat illetve a rovarokat. Így lehetőség nyílik arra, hogy a legmegfelelőbb szerkezetű felületaktív anyagot állítsuk elő a készítményekhez. (Becher, P.: The Emulsifier, Marcel Decker, Inc., 1973. New York)

20 Az említett és még számos nem említett szabadalmi leírás, cikk tárgyal olyan felületaktív anyagokat, amelyek a szigorúan vett felületaktivitáson túl más, valamilyen plusz hatással rendelkeznek. A plusz hatások nagy részben az etoxilezett nemionos felületaktív anyagok alaptípusainak tekintett alkil-, aril- vagy aralkil- adduktumok kémiai módosításával érik el.

30 Ismeretes, hogy egyes növényvédőszer, különösen a (tio)foszforsav és a (tio)foszfonsav származékok valamint a piretrinek szerves oldatokban savas termékek képződése közben elbomlanak. Az ilyen esetekben szokásos gyakorlat szerint a készítményeket egy savmegkötő vagy egyéb alkalmas adalékanyaggal stabilizálják.

35 Az 0,0-dietil-O-2-quinoxalilil-foszforotioát, amely mint nagy hatású kontakt inszekticid és akaricid ismeretes, elsősorban folyékony emulziókoncentrátum formájában kerül felhasználásra. Az emulziókoncentrátumnak a jelenleg érvényes nemzetközi normatívák szerint legalább két évig stabilnak kell lennie. A stabilitás biztosítására az 1 903 228 sz. Német Szövetségi Köztársaság-beli szabadalmi leírás tercier aminokat és/vagy diprotikus apoláros oldószereket ajánl. Így dimetil-szulfoxidot, N-metil-pirrolidont, tetrametil-karbamidot, melyekből néhány százalékot kevernek a készítményhez.

45 Ugyancsak az 0,0-dietil-O-2-quinoxalilil-foszforotioát szerves oldatának stabilizálására vonatkozik a 2 411 764 sz. Német Szövetségi Köztársaság-beli szabadalmi leírás, mely szerint néhány százaléknál epoxi csoportot tartalmazó vegyületet, például epoxi-ciklohexánt, epiklorhidrint és diciklohexil-karbodiimidet adnak az oldathoz.

50 A fenti stabilizáló adalékanyagok alkalmazásának azonban van néhány hátránya. A tercier aminok és az említett epoxi vegyületek illékonyak és mérgezőek, emiatt a készítmények fokozott veszélyt jelentenek a velük érintkezőkre. Különösen az epiklorhidrin alkalmazása nem kívánatos, mivel rákkeltő hatása az utóbbi években bebizonyosodni látszik. További hátrányként említhető, hogy a javasolt adalékanyagok egy része igen reaktív vegyület, ami nem előnyös egy stabilizátor esetében. A javasolt adalékanyagok még kisebb mennyiségben is jelentős költségtényezőket jelentenek. 65 Végül az adalékanyagok zavarhatják az amúgy is sok

Sor- szám	A	Q	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	n	Külső 25 °C-on	O. p. (°C)	epoxi ekv.	HLB érték
1	—(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	—	—	34	sárgás- barna	55— 60	1000	12,5
2	—(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —	fenilén	—	—	34	paszta barnás	60— 65	1000	12,5
3	—(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —	—CH=CH—	—	—	34	barna paszta	55— 60	1000	12,5
4	—(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	—	—	23	barnás- paszta	55— 60	800	11
5	—(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	—	—	45	fehér paszta	60— 65	1200	14
6	—(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	—	—	7	sűrű folyadék	—	550	5,5
7	—(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	n—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	34	barna paszta	55— 60	—	13,5
8	—(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	n—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	n—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	7	barna paszta	48— 51	—	7
9	—(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	(n—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	(n—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	34	barna paszta	50— 55	—	13,5
10	—(CH/CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> —	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	—	—	26	fehér paszta	60— 65	—	10,5

komponensű készítmény pontos analitikai vizsgálatát.

Arra a meglepő eredményre jutottunk, hogy ezek a hátrányok nem jelentkeznek, ha a fenti hatóanyagokat tartalmazó emulziókoncentrátumokat az (I) és/vagy (II) általános képletű felületaktív anyagok felhasználásával állítjuk elő.

A találmány a fentieknek megfelelően (I) és (II) általános képletű új triglicerid alapú felületaktív anyagokra, előállítási eljárásokra és a felhasználásukkal előállított növényvédőszer készítményekre vonatkozik.

A találmány szerinti (I) és (II) általános képletű felületaktív anyagok molekulái epoxi és/vagy aminos csoportokat tartalmaznak és növényvédőszer készítményekben alkalmazva kettős szerepet töltenek be. Egyrészt biztosítják a megfelelő felhasználásra kész diszperz rendszert, másrészt epoxi- illetve aminos csoportjaik révén megakadályozzák a készítményben a hatóanyag bomlását.

A következőkben az (I) és (II) általános képletű — ahol R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, Q, A, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, n és p a fent megadott — felületaktív anyagok néhány jellemző tagjának fontosabb tulajdonságait táblázatban összegyűjtött formában mutatjuk be (q = 1,25).

Az (I) és (II) általános képletű felületaktív anyagok a szokásos szerves oldószerekben illetve oldószerkegyekben jól oldódnak. Vízben a 11 feletti HLB értékűek kissé opálosan oldódnak, a 11 alatti HLB értékűek emulziót képeznek. Mérsékelt habzó vizes oldatot illetve emulziót képeznek.

Igen hatékony emulgeátorok kőolajpárlatoknak, különösen aromásoknak vízben való emulgeálásánál. Erre vonatkozóan táblázatban mutatjuk be, milyen mértékben csökkentik az olajos fázis és víz között a határfelületi feszültséget.

Az (I) általános képletű nemionos felületaktív anyagok — amelyekben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, Q, A, n, q, p a fent

Sor- szám	Határfelületi feszültség csökkenés 1 g/l felületaktív anyagok koncentrációjánál (%)			
	napraforgó- olaj/víz	parafin- olaj/víz	Shellsol R/víz	xilol/víz
1	32,1	60,3	72,5	81,0
2	36,1	61,0	75,1	88,0
3	32,0	60,1	70,1	76,3
4	30,0	65,1	70,3	68,4
5	28,0	82,5	86,0	90,2
6	41,0	54,5	61,0	81,5
7	45,1	76,0	88,0	91,1

megadott — egyszerűen előállíthatók két egymást követő addíciós kémiai reakcióban. Először a megfelelő polialkilén-glikolból dikarbonsav-anhidriddel, mint ftálsav-, maleinsav- vagy borostyánkősav-anhidrid, olvadékban vagy alkalmas oldószerben félésztert készítenek. A félészter előállítása ön-magában ismert módon 80—120 °C hőmérsékleten, előnyösen 100 °C hőmérsékleten történhet. A második addíciós reakció a félészter karboxil csoportjának reakciója valamely epoxidált triglicerid, előnyösen epoxidált szójaolaj epoxi csoportjával. Ez a második addíció 150—200 °C-on, előnyösen 150—170 °C hőmérsékleten megy végbe. A reakció előrehaladását a savszám mérésével lehet követni.

Az eljárás előnyei közé sorolható, hogy melléktermék képződés nincs, egy alkalmas készülékben mindkét lépés elvégezhető, könnyen hozzáférhető alapanyagokból indul ki.

A (II) általános képletű anionos típusú felületaktív anyagok — amelyek képletében R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, Q, A, n, q, p fent megadott — az (I) általános képletű felületaktív anyagokból állíthatók elő oly módon, hogy az (I) általános képletű felületaktív anyagok epoxi cso-

portjait alkalmas aminovegyületekkel — mint n-dibutilamin, di-izo-propilamin-oldószermentes körülmények között vagy oldatban reagáltatjuk. A reakciót előnyösen 20—80 °C-on végezzük.

A találmány szerinti felületaktív anyagok igen előnyösen alkalmazhatók stabil, elsősorban folyékony növényvédőszer készítmények előállítására. A találmány szerinti készítmények 5—55% növényvédőszer hatóanyagot, 5-25% (I) és/vagy (II) általános képletű felületaktív anyagot és 20—90% vivőanyag(ka)t tartalmaznak. A találmány szerinti felületaktív anyagok különösen előnyösen alkalmazhatók 0,0-dietil-O-2-quinoxalilil-foszforotioát hatóanyagot tartalmazó 25% emulziókoncentrátumok stabilizálására.

A találmány szerinti előállított készítmények —25% hatóanyagtartalmú emulziókoncentrátumok — teljesen egyenértékűek a referencia készítmények stabilitásával, amelyben a korábban említett adalékanyagok közül epiklórhidrin volt.

A találmány szerinti felületaktív anyagok felhasználásával előállított készítmények biológiai hatékonysága szabadföldi kísérletek alapján teljesen egyenértékűnek mutatkozott a referencia készítményével. Szántóföldi kultúrában — répában, burgonyában, dohányban, lucernában, borsóban, kukoricában, cukorrépában, őszi búzában — zöldségfélékben és gyümölcsfélékben — szőlőben, almában, őszibarackban, szilvában és cseresznyében különböző kártevők ellen került kipróbálásra. A kultúrák különböző stádiumaiban is kiváló biológiai hatást figyeltünk meg és fitotoxicitás nem jelentkezett.

A találmány szerinti eljárást és készítményt az alábbi példákkal illusztráljuk.

### 1. példa

50 g borostyánkősav-anhidridet és 750 g polietilén-glikolt [OH szám: 75 mgKOH/g] 90 °C hőmérsékleten reagáltatunk. A keletkező félészterhez 452 g epoxidált szójaolajat (epoxi ekv.: 250, jódszám: 6) adunk és 170—180 °C hőmérsékleten addig reagáltatjuk, míg a savszám 1 mgKOH/g-nál kisebb lesz. Lehűtve az (I) általános képletű felületaktív anyagot kapjuk, melynek képletében  $A = -(CH_2CH_2O)_{34}-$ ,  $Q = -CH_2CH_2-$ ,  $q = 1,25$ . Jellemzői: o. p.: 55—60 °C, OH szám: 0,05 mgKOH/g, epoxi ekv.: 1000, HLB érték: 12,5.

### 2. példa

74 g ftálsav-anhidridet és 750 g polietilén-glikolt [OH szám: 75 mgKOH/g] 90 °C hőmérsékleten reagáltatunk. Az így előállított félészterhez 452 g epoxidált szójaolajat adunk (epoxi ekv.: 250, jódszám: 6) és 170—180 °C hőmérsékleten addig reagáltatjuk, míg a savszám 1 mgKOH/g-nál kisebb lesz. Lehűtve az (I) általános képletű felületaktív anyagot kapjuk, melynek képletében  $A = -(CH_2CH_2O)_{34}-$ ,  $Q = \text{fenilén}$ ,  $q = 1,25$ . Jellemzői: o. p.: 60—65 °C, OH szám: 0,05 mgKOH/g, epoxi ekv.: 1000, HLB érték: 12,5.

### 3. példa

50 g borostyánkősav-anhidridet és 500 g polietilén-glikolt [OH szám: 112 mgKOH/g] 90 °C hőmérsékleten reagáltatunk. Az így előállított félészterhez 452 g epoxidált szójaolajat adunk (epoxi ekv.: 250, jódszám: 6) és 170—180 °C hőmérsékleten addig reagáltatjuk, míg a savszám 1 mgKOH/g-nál kisebb lesz. Lehűtve az (I) általános képletű felületaktív anyagot kapjuk, melynek képletében  $A = -(CH_2CH_2O)_{23}-$ , és  $Q = CH_2CH_2-$ ,  $q = 1,25$ . Jellemzői: o. p.: 55—60 °C, OH szám: 0,06 mgKOH/g, epoxi ekv.: 800, HLB érték: 11,0.

### 4. példa

50 g borostyánkősav-anhidridet és 1000 g polietilén-glikolt [OH szám: 56 mgKOH/g] 90 °C hőmérsékleten reagáltatunk. Az így előállított félészterhez 452 g epoxidált szójaolajat adunk (epoxi ekv.: 250, jódszám: 6) és 170—180 °C hőmérsékleten addig reagáltatjuk, amíg a savszám 1 mgKOH/g-nál kisebb lesz. Lehűtve az (I) általános képletű felületaktív anyagot kapjuk, melynek képletében  $A = -(CH_2CH_2O)_{45}-$ ,  $Q = -CH_2CH_2-$ ,  $q = 1,25$ . Jellemzői: o. p.: 60—65 °C, OH szám: 0,04 mgKOH/g, epoxi ekv.: 1200, HLB érték: 14,0.

### 5. példa

50 g borostyánkősav-anhidridet és 150 g polietilén-glikolt [OH szám: 374 mgKOH/g] 90 °C hőmérsékleten reagáltatunk. Az így elkészített félészterhez 452 g epoxidált szójaolajat adunk (epoxi ekv.: 250, jódszám: 6) és 170—180 °C hőmérsékleten addig reagáltatjuk, míg a savszám 1 mgKOH/g-nál kisebb lesz. Lehűtve az (I) általános képletű felületaktív anyagot kapjuk, melynek képletében  $A = -(CH_2CH_2O)_{7}-$ ,  $Q = \text{fenilén}$ ,  $q = 1,25$ . Jellemzői: OH szám: 0,01 mgKOH/g, epoxi ekv.: 520, HLB érték: 5,5.

### 6. példa

250 g (I) általános képletű — ahol  $A = -(CH_2CH_2O)_{34}-$ , és  $Q = -CH_2CH_2-$ , — felületaktív anyagot 20,2 g di-n-propilammal reagáltatunk 60 °C hőmérsékleten 90 percen keresztül. Lehűtve a (II) általános képletű — ahol  $A = -(CH_2CH_2O)_{34}-$ ,  $Q = -CH_2CH_2-$ ,  $q = 1,25$ ,  $R^3 = R^4 = \text{n-propil}$  — felületaktív anyagot kapjuk. Jellemzői: OH szám: 0,1 mgKOH/g, HLB érték: 13,6.

### 7. példa

130 g (I) általános képletű — ahol  $A = -(CH_2CH_2O)_{7}-$ ,  $Q = CH_2CH_2-$ , — felületaktív anyagot 20,2 g di-n-propilammal reagáltatunk 60 °C hőmérsékleten 90 percen keresztül. Lehűtve a (II) általános képletű — ahol  $A = -(CH_2CH_2O)_{7}-$ ,  $Q = -CH_2CH_2-$ ,  $q = 1,25$ ,  $R^3 = R^4 = \text{n-propil}$  — felületaktív anyagot kapjuk. Jellemzői: OH szám: 0,2 mgKOH/g, HLB érték: 7.

## 8. példa (referencia példa)

A következő összetételű, 25% 0,0-dietil-O-2-quinoxalilil-foszfotioát hatóanyagtartalmú EC-t készítjük el, a komponensek egyszerű összekeverésével:

0,0-dietil-O-2-quinoxalilil-foszfotioát	25,0 súlyrész
nonilfenil-poliglikolér, HLB = 12,0	3,0 súlyrész
dodecil-benzolszulfonsavas-kalcium-só	1,0 súlyrész
xilol	25,0 súlyrész
Shellsol R	45,0 súlyrész
epiklórhidrin	1,0 súlyrész

## 9. példa

0,0-dietil-O-2-quinoxalilil-foszfotioát	25,0 súlyrész
(I) általános képletű felületaktív anyag — ahol $A = -(CH_2CH_2O)_{3,4}-$ , $Q = -CH_2CH_2-$ , $q = 1,25$	2,8 súlyrész
dodecil-benzol-szulfonsavas-kalcium-só	1,0 súlyrész
xilol	71,2 súlyrész

## 10. példa

0,0-dietil-O-2-quinoxalilil-foszfotioát	25,0 súlyrész
(I) általános képletű felületaktív anyag — ahol $A = -(CH_2CH_2O)_{3,4}-$ , $Q = -CH=CH-$ , $q = 1,25$	3,2 súlyrész
dodecil-benzol-szulfonsavas-kalcium-só	1,0 súlyrész
xilol	25,0 súlyrész
Shellsol R	45,8 súlyrész

## 11. példa

0,0-dietil-O-2-quinoxalilil-foszfotioát	55,0 súlyrész
(I) általános képletű felületaktív anyag — ahol $A = -(CH_2CH_2O)_{4,5}-$ , $Q = -CH_2CH_2-$ , $q = 1,25$	5,5 súlyrész
(I) általános képletű felületaktív anyag — ahol $A = -(CH_2CH_2O)_{7,8}-$ , $Q = -CH_2CH_2-$ , $q = 1,25$	2,0 súlyrész
dodecil-benzol-szulfonsavas-kalcium-só	2,0 súlyrész
xilol	35,5 súlyrész

## 12. példa

0,0-dietil-O-2-quinoxalilil-foszfotioát	5,0 súlyrész
(II) általános képletű felületaktív anyag — ahol $A = -(CH_2CH_2O)_{3,4}-$ , $Q = -CH_2CH_2-$ , $q = 1,25$ $R^3 = R^4 = n-C_3H_7-$	2,0 súlyrész
dodecil-benzol-szulfonsavas-kalcium-só	0,5 súlyrész

xilol	40,0 súlyrész
izopropanol	12,5 súlyrész
Shellsol R	40,0 súlyrész

5

## 13. példa

A 8—12. példákra vonatkozó alkalmazástechnikai és hatékonysági vizsgálatok.

A 8—12. példák szerint előállított emulziókoncentrátumokkal a következő vizsgálatot végeztük el.

Emulzióstabilitás: Standard kemény víz (kb. 19 NK°) és standard lágy víz (kb. 2 NK°) felhasználásával 5 tf% töménységű emulziót készítettünk. Az emulziókat  $30 \pm 1$  °C hőmérsékleten pihentettük és mértük föl vagy üledék mennyiségét, 2, 24, és 48 órás pihentetés után.

Emulziókoncentrátum gyorsított stabilitás vizsgálata: A mintákból 20 ml-t légmentesen lezárva 30 napon keresztül 40, 50 és 60 °C hőmérsékleten tároltunk. A hőkezelt mintákban UV spektrofotometriás, módszerrel a bomlástermék, 2-oxi-quinoxalin keletkezését mértük.

Vékonyréteg kromatográfiás vizsgálattal az 0,0-dietil-O-2-quinoxalilil-foszfotioát hatóanyag tartalmát is meghatároztuk Video-densitóméter segítségével.

Emulziókoncentrátum hidegtürése: 100 ml mintát 72 órán keresztül  $-5$  °C hőmérsékleten tároltuk. Megfelelő hidegtürésűnek azt a mintát tekintettük, amely a fenti igénybevétel után is éles, tiszta oldat maradt.

Az eredményeket a következő táblázaiban mutatjuk be.

Mintaszám	Emulzióstabilitás föl vagy üledék mennyisége (ml)		Stabilitás vizsgálat elbomlott hatóanyag (%)			Hidegtürés	
	2 óra	24 óra	48 óra	40 °C	50 °C		60 °C
után							
8. példa (referencia)	—	0,5	1,0	0,5	0,8	1,4	megfelel
9. példa	—	—	0,1	0,4	0,5	0,8	megfelel
10. példa	—	—	0,1	0,2	0,5	0,7	megfelel
11. példa	—	—	0,1	—	0,4	0,5	megfelel
12. példa	—	—	—	—	0,5	0,7	megfelel

## 14. példa

A 8—10. példák szerint előállított emulziókoncentrátumokkal szabadföldi hatékonysági vizsgálatokat végeztünk. Számos kártevő ellen eredményesen kipróbáltuk a mintákat, példaként a következő két kártevő elleni védekezés eredményeit mutatjuk be részletesen.

a) védekezési kísérlet almamoly (*Laspeyresia pomonella* L.) ellen parcellanagyság: 2,5 ha

Fajta: Starking  
Golden Delicious  
Kezelések gyakorisága: 4  
Víz mennyiség: 800 l/ha  
Minták: kontroll  
8. példa szerinti EC (referencia minta)  
9. és 10. példa szerinti EC.

Kezelési koncentráció: 0,15%.

65

## Eredmények:

	Kontrollhoz viszonyított hatás (%)
8. (referencia) példa szerinti minta	81,5
9. példa szerinti minta	182,1
10. példa szerinti minta	80,5

b) Védekezési kísérlet alnázómolyok ellen  
Erősen fertőzött területen a legnagyobbbrészt LI-  
THOCOLLETIS BLANCARDELLA FORR, kisebb  
részben NEPTICULA MALELLA Stt fajok károsí-  
tottak.

Parcellanagyság: 1,3 ha

Ismétlések száma: 2

Minták: kontroll

8. példa (referencia minta)

9. és 10. példák

Vízmenyiség: 1500 l/ha

Kezelési koncentráció: 0,2%

## Eredmények:

	Kontrollhoz viszonyított hatás (%)
8. (referencia) szerinti minta	80,2
9. példa szerinti minta	82,1
10. példa szerinti minta	80,6

## 15. példa

Hatóanyag: 0,0-dimetil-(1-hidroxi-  
-2,2,2-triklóretil)-foszfonát

(Triklórion)

(I) általános képletű felületaktív  
anyag,

$A = -(CH_2CH_2O)_4-$

$Q = -CH=CH-$ ,  $q = 1,25$

propilén-glikol-1,2

70 súlyrész

2 súlyrész  
28 súlyrész

## 16. példa

Triklórion

xilol

propilén-glikol-1,2

(I) általános képletű felületaktív  
anyag,

ahol  $A = -(CH_2CH_2O)_4-$ ,

$Q = -CH_2CH_2-$ ,  $q = 1,25$

dodecil-benzol-szulfonsavas-

-kalcium-só

50,0 súlyrész

39,5 súlyrész

8,0 súlyrész

2,0 súlyrész

0,5 súlyrész

## 17. példa

A 15–16. példák szerint előállított készítmények-  
kel a 13. példában leírt vizsgálatokat végeztük el.  
Standard anyagként Diptex 50–EC-t használtunk  
azonos hatóanyagkoncentráció mellett.

Az alkalmazástechnikai vizsgálatok alapján a 16. és  
15. példák szerint előállított készítmények egyenérté-  
kűek voltak a standard készítménnyel.

A hatékonysági vizsgálatokkal laboratóriumi kö-  
rülmények között végeztük el. A 15. és 16. példák sze-  
rint előállított készítmények hatékonysága egyenérté-  
kű volt a standard készítménnyel.

## 18. példa

10	Diklórion(0,0-dimetil-2,2-diklór- -vinil-foszfát) xilol propilén-glikol-1,2 (I) általános képletű felületaktív anyag,	50,0 súlyrész 39,0 súlyrész 4,5 súlyrész
15	ahol $A = -(CH_2CH_2O)_4-$ , $Q =$ fenilén, $q = 1,25$	4,5 súlyrész
20	dodecil-benzol-szulfonsavas- -kalcium-só	2,0 súlyrész
Az alkalmazástechnikai vizsgálatokat a 13. példá- ban leírtak szerint végeztük el. Standard mintaként Vapona 48 EC-t használtunk. Vizsgálataink szerint a készítmény egyenértékű a standard készítménnyel.		

## 19. példa

30	Permetrin (3-fenoxibenzil-3-(2,2-diklórvinil)-2,2- -dimetil-ciklopropán-karbonsav)	23,0 súlyrész
35	Tetrametrin (3,4,5,6-tetrahidro-ftálimido-metil- -kriantemát) benzil-alkohol butil-hidroxi-toluol propilén-glikol-1,2 (I) általános képletű felületaktív anyag,	2,0 súlyrész 5,0 súlyrész 0,1 súlyrész 1,0 súlyrész
40	ahol $A = -(CH_2CH_2O)_3-$ , $Q = -CH_2CH_2-$ , $q = 1,25$	2,0 súlyrész
45	(I) általános képletű felületaktív anyag, ahol $A = -(CH_2CH_2O)_7-$ , $Q = -CH_2CH_2-$ , $q = 1,25$	3,5 súlyrész
50	dodecil-benzol-szulfonsavas- -kalcium-só xilol napraforgóolaj	4,0 súlyrész 10,0 súlyrész 38,6 súlyrész

## 20. példa

55	Permetrin Tetrametrin benzil-alkohol butil-hidroxi-toluol propilén-glikol-1,2 (I) általános képletű felületaktív anyag,	23,0 súlyrész 2,0 súlyrész 5,0 súlyrész 0,1 súlyrész 5,5 súlyrész
60	ahol $A = -(CH_2CH_2O)_3-$ , $Q = -CH_2-$ $CH-$ , $q = 1,25$	5,5 súlyrész
65	dodecil-benzol-szulfonsavas- -kalcium-só xilol Shellsol R	4,0 súlyrész 4,9 súlyrész 50,0 súlyrész

## 21. példa

A 19—20. példák szerint előállított készítmények alkalmazástechnikai vizsgálatait a 13. példában leírtak szerint végeztük el. Standard mintaként Ambush 25 EC-t használtunk. Vizsgálataink szerint a 19. és 20. példák szerint előállított készítmények egyenértékűek a standard mintával.

A példákban használt márkanevek az alábbi összetételnek felelnek meg:

*Shellsol R* kőolajpárlat — 98—99% aromás szénhidrogéntartalmú

Fajsúly: 0,87—0,88 g/ml

Forráspont: 161—213 °C

*DIPTEREX 50 EC* (BAYER) kereskedelmi készítmény

50% TRIKLÓRFON-t tartalmaz.

(dimetil-2,2,2-triklór-1-hidroxi-etil-foszfónát)

*AMBUSH 25 EC* (ICI) kereskedelmi készítmény

25% PERMETRIN-t tartalmaz.

3-fenil-oxi-benzil-(±) cisz, transz-3(2,2-diklórvinil)-2,2-dimetilciklopropán-karboxilát

## Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás (I) és (II) általános képletű felületaktív anyagok előállítására — mely képletekben

$R^1$  és  $R^2$  együttesen olyan szénhidrogénláncot jelentenek, amely  $-(CH-CH)_q$ -csoporttal kiegészítve a szójazzsírsvav alkilláncának felel meg,

Q jelentése  $-(CH_2)_p$  —,  $-CH=CH-$  vagy fenilén-csoport,

A jelentése  $-(CH_2CH_2O)_n$ - vagy  $-(CH/CH_3/CH_2O)_n$ -képletű csoport,

$R^3$  és  $R^4$  jelentése 1—8 szénatomos alkil-csoportot,

n jelentése 3—60-ig terjedő egész szám,

p jelentése 0—6-ig terjedő egész szám, és

q jelentése 1,0—1,5 közötti szám —

azzal jellemezve, hogy

a) az (I) általános képletű vegyületek előállítására epoxidált szójaolajat oldószer jelenlétében vagy anélkül valamely dikarbonsavnak 200—3000 molekulaszámu polialkilénglikollal alkotott félészterével reagáltunk 0,8—1,2:1 mólárányban 100—200 °C-on, előnyösen 150—180 °C-on, vagy

b) a (II) általános képletű vegyületek előállítására, valamely (I) általános képletű vegyületet, mely képletben  $R^1$ ,  $R^2$ , Q, A, n, p és q jelentése a fent megadott, oldószer jelenlétében vagy anélkül ammóniával vagy valamely primer vagy szekunder aminovegyülettel reagáltatunk.

2. Az 1. igénypont a) eljárásának foganatosítási módja, azzal jellemezve, hogy dikarbonsavként maleinsavat, ftálsavat, adipinsavat vagy borostyánkősavat alkalmazunk.

3. Stabilizált, folyékony növényvédőszer készítmények, amelyek fő komponensként 5—55 súly% hatóanyagot, továbbá 2 = —90 súly% vivóanyag(ka)t és egyéb segédanyagot tartalmaznak, azzal jellemezve, hogy az ismert hatóanyag 5—25 súly% mennyiségben (I) és/vagy (II) általános képletű felületaktív anyagot — ahol a képletekben  $R^1$ ,  $R^2$ , Q, A,  $R^3$ ,  $R^4$ , n, p és q jelentése az 1. igénypontban megadott — tartalmaznak.

4. A 3. igénypont szerinti készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,0-dietil-O-(2-quinoxalinil)-foszforotioátot tartalmaz.

5. A 3. igénypont szerinti készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,0-dimetil-(1-hidroxi-2,2,2-triklóretil)-foszfónát tartalmaz.

6. A 3. igénypont szerinti készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 0,0-dimetil-2,2-diklórvinil-foszfátot tartalmaz.

7. A 3. igénypont szerinti készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy hatóanyagként 3-fenoxibenzil-3-(2,2-diklórvinil)-2,2-dimetil-ciklopropánkarbonsavat és/vagy 3,4,5,6-ftálimido-metil-krozantematot tartalmaz.

8. A 3. igénypont szerinti készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy fő komponensként 25 súly% 0,0-dietil-O-(2-quinoxalinil)-foszforotioátot, továbbá 0,5—5% alkil-benzol-szulfonsav kalciumsót 30—70 súly% aromás szénhidrogént és/vagy alkoholt tartalmaz, azzal jellemezve, hogy 1—6 súly% (I) vagy (II) általános képletű felületaktív anyagot — mely képletben  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ , Q, A, n, p és q jelentése az 1. igénypontban megadott tartalmaz.

9. A 3. igénypont szerinti készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy felületaktív anyagként olyan (I) képletű vegyületet tartalmaz, — ahol a képletben

A jelentése  $-(CH_2CH_2O)_{34}$ - képletű csoport,

Q jelentése  $-CH_2CH_2-$  képletű csoport és

q jelentése 1,25 és  $R^1$  és  $R^2$  jelentése az 1. igénypontban megadott.

10. A 3. igénypont szerinti készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy felületaktív anyagként olyan (I) képletű vegyületet tartalmaz, — ahol a képletben

A jelentése  $-(CH_2CH_2O)_{23}$ - képletű csoport,

Q jelentése  $-CH_2CH_2-$  képletű csoport és

q jelentése 1,25 és  $R^1$  és  $R^2$  jelentése az 1. igénypontban megadott.

11. A 3. igénypont szerinti készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy felületaktív anyagként olyan (I) általános képletű vegyületet tartalmaz, — ahol a képletben

A jelentése  $-(CH_2CH_2O)_{17}$ - képletű csoport,

Q jelentése  $-CH_2CH_2-$  képletű csoport és

q jelentése 1,25 és  $R^1$  és  $R^2$  jelentése az 1. igénypontban megadott.

12. A 3. igénypont szerinti készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy felületaktív anyagként olyan (II) általános képletű vegyületet tartalmaz, — ahol a képletben

A jelentése  $-(CH_2CH_2O)_{34}$ - képletű csoport,

Q jelentése  $-CH_2CH_2-$  képletű csoport és

q jelentése 1,25 és  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  jelentése az 1. igénypontban megadott.

13. A 3. igénypont szerinti készítmény kiviteli alakja, azzal jellemezve, hogy felületaktív anyagként olyan (II) általános képletű vegyületet tartalmaz, — ahol a képletben

A jelentése  $-(CH_2CH_2O)_{17}$ - képletű csoport,

Q jelentése  $-CH_2CH_2-$  képletű csoport és

q jelentése 1,25 és  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  jelentése az 1. igénypontban megadott.

