

(11) **EE 200100496 A**(51) Int. Cl.⁷: A01N 25/02(12) **PATENDITAOTLUS**

(21) Patenditaotluse number: P200100496	(71) Patenditaotleja: Aventis CropScience GmbH Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt, DE
(85) Rahvusvahelise patendi- taotluse siseriiklikku faasi esitamise kuupäev: 24.09.2001	(72) Leiutise autorid: Jochen Würtz Grosse Hohl 3F, D-55411 Bingen am Rhein, DE
(86) Rahvusvahelise patendi- taotluse number: PCT/EP00/02207	Thomas Maier Kapellenstrasse 16, D-65719 Hofheim, DE
(86) Rahvusvahelise patendi- taotluse esitamise kuupäev: 13.03.2000	Gerhard Schnabel Amselweg 10, D-63820 Elsenfeld, DE
(43) Patenditaotluse avaldamise kuupäev: 17.02.2003	Gerhard Johann Danziger Strasse 15, D-65510 Idstein, DE
(30) Prioriteediandmed: 23.03.1999 DE 19913036.1	(74) Patendivolinik: Raivo Matsoo RM Hirvela Patendibüroo OÜ Saku 15, 11314 Tallinn, EE

(54) **Vedelad formulatsioonid ja tensiidi/lahusti-süsteemid**

(57) Leiutis käsitleb tensiidi/lahusti-süsteeme vedelate moodustiste (formuleeringute) jaoks, mis sisaldavad ühte või mitut aromaatses alusega (baasiga) tensiidi ja lahustit ühe või enama täielikult esterdatud orgaaniliste fosfaatide ja/või fosfonaatide kujul, mis on niivõrd polaarsed kui võimalik, kuid samas vees lahustuvad või vees lahustuvad koguses 5 g/l. Need tensiidi/lahusti-süsteemid sobivad emulgeeritavate kontsentratsioonide ja vastavate vedelate formulatsioonide valmistamiseks, millest on võimalik saada vesialusel olevaid pihustuslahuseid.

(57) The invention relates to tenside-solvent systems for liquid organic formulations containing one or more tensides with an aromatic base and solvents in the form of one or more completely esterified organic phosphates and/or phosphonates which are as polar as possible but also water-soluble or water-soluble to 5 g/l. Said tenside-solvent systems are suitable for producing emulsifiable concentrates and corresponding liquid formulations derived therefrom such as aqueous sprays.

Vedelad formulatsioonid ja tensiidi/lahusti-süsteemid

Leiutis käsitleb tensiidide ja lahustite kombinatsioone (tensiidi-lahusti-süsteeme) vedelate moodustiste jaoks (nimetatakse ka formuleeringuteks). Leiutis käsitleb põhiliselt tensiidi/lahusti-süsteeme ühefaasiliste formuleeringute jaoks, milles on üks või mitu pestitsiidset toimeainet, kusjuures ükski neist toimeainetest ei ole vees hästi lahustuv, kusjuures on soovitatav, et iga toimeaine lahustuvus on 5 g ühe liitri vee kohta (g/l) või lahustuvus on väiksem kui 5 g/l (vees). Eriti puudutab leiutis emulsioonikontsentraate (inglise keeles “emulsifiable concentrates”; lühendatult EC) orgaaniliste lahustite ja erineva polaarsusega pestitsiidsete, näiteks herbitsiidsete toimeainete baasil, spetsiaalselt emulgeeritavaid kontsentraate, mis sisaldavad üht või mitut toimeainet rühmast desmedifaam, fenmedifaam, etofumesaat ja füüsikaliskemikaaliliselt sarnast tüüpi herbitsiidide, näiteks herbitsiidide fenoksüfenoksü-propionaatide või heteroarüüloksüfenoksüpropionaatide hulgast.

Üldjuhul ei kasutata toimeaineid puhaste ainetena, vaid olenevalt kasutusala- ja rakendusvariandi soovitatavast füüsikalisest omadusest, kombinatsioonis teatud abiainetega, s.t neid “formuleeritakse”. Sellised formuleeringud sisaldavad sageli üksikute toimeainete asemel mitmesuguste toimeainete kombinatsioone, selleks et rakendamise korral üksikute toimeainete omadusi koos ära kasutada, või ka selle pärast, et üksikud toimeained on kombinatsioonides sünergistilised, s.t kutsuvad esile toime üle-aditiivset tugevnemist.

Sõltumata formuleeringu tüübist ja sellest, kas formuleeringud sisaldavad ühte või mitut toimeainet, püütakse iseäranis põllumajanduses saavutada iga formuleeringu puhul võimalikult kõrget toimekontsentratsiooni (“koormust”), sest toimeainete kõrge kontsentratsioon võimaldab redutseerida vajalikke mahtusid ja järelikult toob kaasa materjali kokkuhoiu nii vajalike abiainete kui ka pakendi ja logistika osas. Seetõttu pakuvad kõrge kontsentratsiooniga stabiilsed formuleeringud ja kaasformuleeringud keskkonnasäästlike abiainetega suurt huvi.

Toimeaineid on võimalik formuleerida erineval viisil olenevalt sellest, millised bioloogilised või/ka keemilis-füüsikalised parameetrid on ette antud. Üldjuhul on formuleerimise puhul võimalikud sellised variandid nagu näiteks pihustatav pulber (WP), emulsioonid nagu “õli segatuna vees” või “vesi segatuna õlis” (EW või EO), suspensioonid (SC), suspoemulsioonid (SE), emulgeeritavad kontsentraadid (EC) või ka

granulaadid, mida kasutatakse pinnases või puistatakse, või vees disperseeritavad granulaadid (WG). Nimetatud formuleeringutüübid on oma põhiolemuselt tuntud ja neid kirjeldatakse näiteks järgmistes allikates: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", 7. köide, C. Hauser-Verlag, München, 4. trükk 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel-Dekker N. Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3. trükk, 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Kui formuleeritavad toimeained on väikese polaarsusega, s.t nad ei sisalda soolataolisi või ülekaalukalt hüdrofoobseid jääke ja on seetõttu vees väga vähe lahustuvad, on formuleerimisvõimalused, ainete omapärast tingituna, piiratud. See kehtib näiteks herbitsiidsete toimeainete kohta nagu desmedifaam (DMP) ja fenmedifaam (PMP), mis kuuluvad biskarbamaatide rühma ja mille lahustuvus vees on vastavalt 7 mg/l ja 4,7 mg/l. Sarnaselt toimivad ka sulfonaatide rühma kuuluvad herbitsiidsete toimeained nagu näiteks etofumesaat (lahustuvus vees 50 mg/l) või benfuresaat (lahustuvus vees 261 mg/l).

Eespool nimetatud herbitsiidide vedelad formuleeringud on juba tuntud. Nii näiteks kirjeldatakse WO-A-85/01286-s vedelaid formuleeringuid, mis sisaldavad PMP-d ja/või metamiitrooni. Seejuures nimetatakse siinkohal lahustitena polüalkoholide estreid, eetreid, ketoone, vees lahustumatuid alkohole, (polü)glükooole ja nii taimseid kui ka mineraalseid õlisisid; kirjeldatud vedelformeeringutele sobivate emulgaatoritena mainitakse üksnes üldiselt mitteionogeenseid, aga ka amfolüütilisi, katioonseid või anioonseid tensiide.

Lahustil põhinevate emulsioonikontsentratsioonide alternatiivina tulevad eespool nimetatud toimeainete puhul arvesse muuhulgas vett sisaldavad suspensioonikontsentratsioonid (SC) või suspoemulsioonid (SE). Selliseid formuleeringuid on kirjeldatud patendidokumentides WO-A-95/23505, EP-A-0637910 ja WO-A-92/09195.

Erinevalt dermodünaamiliselt stabiilsetest emulsioonikontsentratsioonidest, mis paistavad silma oma teoreetiliselt piiramatult laagerdusstabiilsusega, on suspensioonid - nagu ka makroemulsioonid - ainult kineetiliselt stabiilsed, see tähendab, et individuaalselt erineva pikkusega ajavahemiku järel tuleb viimaste puhul arvestada faaside lahustumisega ja seega ka formuleeringu "lagunemisega". Peale selle on suspensioonidel, võrreldes emulsioonikontsentratsioonidega, see puudus, et kontsentratsioonis esineb ainult osa, ja tavaliselt ainult väike osa, kasutatud toimeainest või toimeainesegust lahustunud olekus. Lahjendades pihustusvedeliku valmistamiseks suspensiooni veega, ei lahustu kontsentratsioonis esinevad lahustumatud osad enamasti kas üldse või lahustuvad

mittetäielikult, see tähendab, et pihustusvedelik jääb ka edaspidi suspensiooniks. Nii nagu näitavad arvukad bioloogilised katsed, eriti toimeainete DMP, PMP ja etofumesaadi puhul, osutub enamasti kasulikuks, kui toimeained on pihustusvedelikus võimalikult lahustunud olekus. Seega on formeeringu kasutegur seda parem, mida
5 peenemal kujul on toimeained pihustusvedelikus disperseeritud.

Lisaks esinevad toimeainete väga peene jaotuse puhul pihustusvedelikus mitmed rakendustehnilised eelised, näiteks pihustusdüüside ummistumise võimaluse vähenemine, väiksemad kulud puhastuseks jne.

Pealegi saab emulsioonikonsentraate - vastupidi suspensioonidele, mis eeldavad
10 toimeaine või toimeainete peeneks jahvatamist - edukalt valmistada väga väikese energiakulu ja tehniliselt lihtsate segamisvahenditega, mis tähendab, et juba valmistamisel ilmneb, võrreldes viimastega, eelis energia kokkuhoiu näol.

Et hoida pihustusvedelikus võimalikult toimeaine (toimeainete) suurt osa lahustatuna, on käesoleval juhul vaja leida formuleeringuid vees lahustumatute
15 lahustitega, mille polaarsus võimaldab toimeainete kõrgeid kontsentratsioone. Siiski ei eksisteeri korrelatsiooni lahusti polaarsuse ja toimeaine(te) polaarsuse vahel, mille abil osutuks võimalikuks ennustada sobivaid lahusteid teatud kindlatele toimeainetele. Vastus küsimusele, kas üksikjuhul on võimalik leida selliseid sobivaid lahusteid või mitte, nõuab sageli kulukate arvukate katsete läbiviimist, kuid jääb isegi sel juhul
20 mõnikord lahtiseks.

Patendidokumentides FR-A-2597720, FR-A-2599593 ja BE-A-904874 on juba kirjeldatud emulsioonikonsentraate, mis erinevalt eespool kirjeldatust, sisaldavad vähemalt ühe biskarbamaat-tüüpi herbitsiidiga (seega iseäranis PMP või DMP) koos lahustikombinatsiooni tributüülfosfaadist ja ühest veega segatavast lahustist nagu iseäranis N-
25 metüülpürrolidoon (NMP).

Lisaks on EP-A-0328217-s kirjeldatud emulgeeritavaid kontsentraate, mis sisaldavad etofumesaati ja lahustina tributüülfosfaati. Viimase formuleeringutüübi puhul on tributüülfosfaadi kasutamine puuduseks, sest seda peetakse ohtlikuks kemikaaliks (vt näiteks kemikaaliseadus). Tributüülfosfaadi kasutamine pole küll võimatu või keelatud,
30 kuid tavaliselt on kasutamine seotud teatud nõuete jälgimisega või on üldiselt probleeme tekitav.

Puht formuleerimistehnilise ülesande kõrval valmistada stabiilne kontsentreeritud

vedel formuleering, mis veega lahjendades annab füüsikalis-rakendustehniliselt soodsate omadustega pihustusvedeliku, tekib eelkõige täiendavalt vajadus valmistada bioloogiliselt soodsate omadustega vedelaid formuleeringuid. Vedelate formuleeringute jaoks kasutatavad abiained peaksid olema bioloogiliste omaduste suhtes laialt kasutatavad ja toetama rakendatud toimeainete omadusi või neid mõjutama võimalikult soodsalt.

Lisaks sellele on teada, et mõnede pestitsiidsete toimeainete bioloogilist aktiivsust saab mõningatel juhtudel madalmolekulaarsete orgaaniliste ühendite abil suurendada. Nii sobivad BE-A-597284 kohaselt estrid või mittetäielikud estrid ortofosforhappe baasil ja alkoholid alküüli, arüüli, alküülarüüli, tsükloalküüli ja/või heterotsükleeni baasil herbitsiidide toime tugevdamiseks, näiteks herbitsiidsete fenüülkarbamiidi-derivaatide nagu monuroon, asoolide nagu amitrool, triasiinide nagu simasiin ja propioonhapperivaatide nagu dalapoon herbitsiidse toime tugevdamiseks. Sealjuures abivahendina spetsiifiliselt kirjeldatud fosforhappestrid hõlmavad üksnes suhteliselt mittepolaarseid või täielikult vees lahustuvaid fosforhappeestrid, mis ei sobi eriti emulsioonikontsentratsioonide valmistamiseks. Lisaks pole selles kirjutises nimetatud ülesande puhul eelistatavaid toimeaineid nagu näiteks biskarbamaadid (fen- ja desmedi- faam) või sulfonaadid (etofumesaat).

DE-A-2914164-s on kirjeldatud sünergistilisi toimeid, mis esinevad kultuurtaimedel desikatiivse toimega herbitsiidide puhul, see tähendab näiteks fenüülkarbamiidi rühma herbitsiididel (näiteks metoksuroon, diuroon) või triasiinide rühma herbitsiididel (näiteks atrasiin, simasiin), kui neid kombineeritakse selliste lahustitega, mida kasutatakse metallurgiatööstuses metalli tootmisel või polümeeride pehmen- dajatena. Kirjandusallikast ei selgu, millised nimetatud lahustitest sobivad üldjuhul emulsioonikontsentratsioonide ja nendest valmistatavate vedelate formulatsioonide toot- miseks.

Üllatuslikult avastati, et teatud tensiid/lahusti-süsteemid sobivad iseäranis emulgeeritavate kontsentratsioonide ja neist tuletatud vastavate vedelate formulatsioonide nagu pihustusvedelike valmistamiseks.

Leiutise objektiks on tensiidi/lahusti-süsteemid vedelate orgaaniliste formulatsioonide jaoks, mille juures on erinevuseks see, et nad sisaldavad

- üht või mitut tensiidi aroomaatide baasil ja
- üht või mitut võimalikult polaarset, kuid ühtlasi vees mittelahustuvaid või kuni 5 g/l vees lahustuvaid, soovitatavalt kuni 3 g/l, eriti eelistatult kuni 2 g/l vees

lahustuvaid, täielikult esterdatud orgaanilisi fosfaate ja/või fosfonaate kui lahusteid

(= leiutisekohane tensiidi/lahusti-süsteem).

Leiutise objektiks on ka vedelad formulatsioonid, eriti herbitsiidsed formulat-
sioonid, mis sisaldavad

- (a) üht või mitut vees lahustumatut toimeainet,
- (b) leiutisekohast tensiid/lahusti-süsteemi (komponentide segu (b)),
- (c) vajaduse korral teisi orgaanilisi lahusteid,
- (d) vajaduse korral teisi tensiide ja/või polümeere ja
- 10 (e) vajaduse korral vett.

Leiutisekohaselt kasutatavad aromaatsed(a) aine(a) baasil saadavad tensiidid on näiteks pindaktiivsed ühe või mitme alküülrühmaga asendatud ja seejärel derivati-
seeritud bensoolid või fenoolid, mis on lahusti faasis lahustuvad ja - koos selles lahus-
tatud toimeainetega - emulgeeruvad veega lahendamisel (saadakse pihustusvedelik).

Sellised tensiidid on näiteks:

- b1.1) fenoolid, fenüül(C₁-C₄)alküüleeter või (polü)alkoksüleeritud fenoolid [= fenool(polü)alküleenglükooleeter], näiteks 1 kuni 50 alküleenoksü-ühikuga (polü)alküleenoksüosas, kusjuures alküleenosas on soovitatavalt iga kord 1 kuni 4
20 C-aatomit, soovitatavalt 3 kuni 10 mooli alküleenoksiidiga muundatud fenool,
- b1.2) (polü)alküülfenoolid või (polü)alküülfenoolalkoksülaadid (polü)alküleenfenool- (polü)alküleenglükooleeter), näiteks 1 kuni 12 C-aatomiga alküüljäägi kohta ja 1 kuni 150 alküleenoksü-ühikuga polü)alküleenoksüosas, soovitatavalt 1 kuni 50 mooli etüleenoksiidiga muundatud tri-n-butüülfenool või trisobutüülfenool,
- 25 b1.3) polüarüülfenoolid või polüarüülfenoolalkoksülaadid [= polüarüülfenool(polü)alküleenglükooleeter], näiteks tristüülfenool(polü)alküleenglükooleeter 1 kuni 150 alküleenoksü-ühikuga polü)alküleenoksüosas, soovitatavalt 1 kuni 50 mooli etüleenoksiidiga muundatud tristüülfenool,
- b1.4) ühendid, mis vormilt kujutavad b1.1) kuni b1.3) all kirjeldatud molekulide
30 muundumissaadusi väävelhappega või fosforhappega ja nende sobivate alustega neutraliseeritud soolad, näiteks kolmekordselt etoksüleeritud fenooli happeline fosforhappeester, ühe 9 mooli etüleenoksiidiga muundatud nonüülfenooli

happeline fosforhappeester ja 20 mooli etüleenoksiidi ja 1 mooli tristürüülfenooli reaktsioonisaaduse trietanoolamiiniga neutraliseeritud fosforhappeester, samuti b1.5) happelised ja sobivate alustega neutraliseeritud (polü)alküül- ja (polü)arüül-bensoolsulfonaadid, näiteks 1 kuni 12 C-aatomiga alküüljäägi kohta või kuni 3 5 stürooliühikuga polüarüüljäägis, soovitavalt (lineaarne) dodetsüülbenseensulfoonhape ja tema õlis lahustuvad soolad nagu näiteks dodetsüülbenseensulfoonhappe isopropüülammooniumsool.

Alküleenoksu-ühikute puhul eelistatakse etüleenoksu-, propüleenoksu- ja 10 butüleenoksu-ühikud, eriti etüleenoksu-ühikuid.

Aromaatse(te) aine(te) baasil saadud tensiidide rühma puhul on eelistatud tensiidideks peamiselt näiteks:

4 kuni 10 mooli etüleenoksiidiga muundatud fenool, mis on kaubandusvõrgus saadaval 15 näiteks kaubamärgi Agrisol[®] (Akcros) all,

4 kuni 50 mooli etüleenoksiidiga muundatud triisobutüülfenool, mis on kaubandusvõrgus saadaval näiteks kaubamärgi Sapogenat T[®] (Clariant) all,

20 4 kuni 50 mooli etüleenoksiidiga muundatud nonüülfenool, mis on kaubandusvõrgus saadaval näiteks kaubamärgi Arkopal[®] (Clariant) all,

4 kuni 150 mooli etüleenoksiidiga muundatud tristürüülfenool, näiteks Soprophor CY/8[®] (Rhodia) ja

25

happeline (lineaarne) dodetsüülbenseensulfonaat, mis on kaubandusvõrgus saadaval näiteks kaubamärgi Marlon[®] (Hüls) all.

Leiutisekohaselt on orgaanilised fosfaadid või fosfonaadid [komponendid (b2)] 30 ortofosforhappe või ühe alküül-, arüül-, alküülarüül-, polü(alküül)arüül- või polü(arüülalküül)alküülfosforhappe täielikult muundatud mitteseebistunud estrid. Esmajärjekorras sobivad sealjuures võimalikult polaarsed, ühtlasi aga suurelt osalt vees lahustumatud ühendid, mis oma pindaktiivsuse tõttu toimeainet (a) või toimeaineid (a)

sisaldavate ja pihustusvedelikus leiduvate õlitilgakeste piirpinnapinevust välise vesi-faasisuhtes niivõrd vähendavad, et ühenduses formuleeringus lisaks esinevate tensiidide/emulgaatoritega tekib kasutamistehniliselt laitmatu stabiilne lahendus/pihustusvedelik. Eelistatult sobivad eespool nimetatud liiki ühendid, mis enne või pärast esterdamist

5 ortofosforhappega või fosfoonhappega alkoksüleeriti, eriti tri(butoksüetüül)fosfaat (TBEP), mille vees lahustuvus 20 °C juures on 1,1 g/l.

Komponendi (b2) ühendite ühine tunnus on see, et nad vesilahuses, mida saab tõestada näiteks valgushajuvusega või teiste meetoditega, mis ei moodusta mitsellaarstruktuure. See eraldab nad fosforhappeestertensiididest ja õigustab nende kasutamist

10 lahustina.

Sobivad polaarsed ja ühtlasi suurelt osalt vees mittelahustuvad orgaanilised fosforhappeestrid on ortofosforhappe vormiliselt kolmekordselt alkoholidega muundatud estrid ja vormiliselt ühe- ja/või kahekordselt alkoholidega muundatud ortofosforhappe oksalkülaadid. Seejuures sobivad näiteks ühendid:

15 b2.1) fosforhappe suurelt osalt vees lahustumatud estrid alkoholidega rühmast, mis sisaldab fosforhappeestreid

- ühevalentsete alkanoolidega, kus on 5 kuni 22 C-aatomit, näiteks n-, i- või neo-pentanooli, n-heksanooli, n-oktanooli, 2-etüülheksanooliga,
- dioolide või polüoolidega nagu etüleenglükool, propüleenglükool või

20 glütseriin,

- arüül-, arüülaküül-, polü(alküül)arüül- või polü(arüülalküül)arüülalkoholidega, näiteks fenooli, kresooli, oktüülfenooli, nonüülfenooli, trisobutüülfenooli ja/või tristürüülfenooliga,
- alkoksüleeritud alkoholidega, mis saadakse eespool nimetatud alkoholide

25 muundamisel alküleenoksiididega, kusjuures eelistatud on (C₁-C₄)-alküleenoksiidid ja

- alkoksüleeritud alkoholidega, mis saadakse muundades ühevalentseid alkohole 1 kuni 4 C-aatomi ja alküleenoksiidiga,

kusjuures fosforhappeestri 3 alkoholikomponenti võivad olla ühesugused või erinevad ja on valitud selliselt, et estrit võib ulatuslikult kasutada vees lahustumatu

30 polaarsete lahustina.

Lisaks sobivad

b2.2) suurelt osalt vees lahustumatud ja samaaegselt polaarsed fosfonaadid kahekord-

selt alkoholidega ja/või alkoksüleeritud alkoholidega esterdatud alküül-, arüül-, alküülarüül-, polü(alküül)arüül- või polü(arüülalküül)arüülfosforhapete baasil, eelistades estreid

- ühevalentsete 1 kuni 22 C-aatomiga alkanoolidega, näiteks n-metanooli, n-
5 etanooli või n- või i-propanooli, n-, i- või t-butanooli, n-, i- või neo-
pentanooli, n-heksanooli, n-oktanooli, 2-etüülheksanooli või ka sec-
butanooliga,
- dioolide või polüoolidega nagu etüleenglükool, propüleenglükool või
glütseriin,
- 10 - arüül-, arüülaküül-, polü(alküül)arüül- või polü(arüülalküül)arüülalkoholi-
dega, näiteks fenooli, kresooli, oktüülfenooli, nonüülfenooli, trisobutüül-
fenooli ja/või tristürüülfenooliga või
- alkoksüleeritud alkoholidega, mis saadakse eespool nimetatud alkoholide
muundamisel alküleenoksiididega, kusjuures eelistatud on (C₁-C₄)-
15 alküleenoksiidid ja

vastava alkoholikomponendina, kusjuures fosfoanhapeestri 2 alkoholikomponenti võivad olla ühesugused või erinevad ja on valitud selliselt, et estrit võib kasutada suurelt osalt vees lahustumatu polaarse lahustina.

- 20 Põhimõtteliselt eelistatakse alküleenoksü-ühikute puhul (C₁-C₄)alküleenoksüid-
ühikuid, näiteks etüleenoksü-, propüleenoksü- ja/või butüleenoksü-ühikuid, eriti
propüleenoksü ja/või etüleenoksüühikuid. Alkoholikomponendid sisaldavad soovitatavalt
1-200, iseäranis 1-150, kõige rohkem eelistatult 1-100 alküleenoksü-ühikuid, kusjuures
eelistatud on etüleenoksü-ühikud.

25

Eelistatud fosforhappeestrid on esmajoones näiteks

- alkoksüleeritud lühikese ahelaga alkoholidega 1 kuni 22 C-aatomiga alküüljäägis
ja 1 kuni 30 alküleeneenoksü-ühikuga polüalküleenoksü-osas kolmekordselt
esterdatud ortofosforhape, näiteks tributoksüetüülfosfaat (Clariant),
- 30 - 5 kuni 22 C-aatomiga alküülalkoholidega kolmekordselt esterdatud ortofosfor-
hape, näiteks Hostaphat CG 120[®] (Clariant), tri-n-oktüülfosfaat ("TOF", Bayer),
samuti

- vajaduse korral alkoksüleeritud alkoholidega 1 kuni 22 C-aatomiga alküüljäägis vajaduse korral alkoksüleeritud fenoolderivaatidega, iga kord 0 kuni 30 alkenüüloksü-ühikuga polüalküleenoksü-osas, osaliselt esterdatud ortofosforhape, kusjuures ortofosforhappe püsima jäänud OH-valentsid järgnevalt alkoksüleeriti (näiteks 1 kuni 10 mooli alküleenoksiidi 1 kuni 4 C-aatomiga),
5 näiteks mono-/dibutoksüetüülfosfaadi ja 2 mooli etüleenoksiidi või 2 mooli propüleenoksiidi (Clariant) reaktsioonisaadus.

Eriti eelistatud fosfonaadid on näiteks

- 10 - vormiliselt kahekordselt alkoholidega muundatud n-oktüülfosfoonhappeester, näiteks Hostarex-Typen[®] (Clariant).

Ühtlasi sisaldavad leiutisekohased formuleeringud veel teisi lahusteid, tensiide ja/või polümeere, ilma et kaoksid tensiidi/lahusti-süsteemi nimetatud kasulikud
15 omadused. Vabalt valides võib selliselt formuleeringutesse paigutada näiteks ka anionogeenseid tensiide nagu alküülpolüglükooleeterkarboksülaadid. Näiteid sellistest anionogeensetest tensiididest on Akypo RLM 45[®] (Kao) või Marlowet 4538[®] (Condea).

Samuti on võimalik katioonseid teisi mitte-ionogeenseid tensiide paigutada leiutisekohastesse emulsioonikontsentratsioonidesse. Katioogensete tensiidide näited on
20 Genamin C-200[®] (Clariant) või Armoblen 557[®] (Akzo), mitteionogeensete tensiididena tulevad arvesse näiteks Emulsogen EL400[®] (Clariant), Serdox NOG 600[®] (Servo) või ka tensiidsed polümeerid alküleenoksiidi baasil, nagu näiteks etüleenoksiid/propüleenoksiid-plokk-kopolümeerid (näiteks Genapol PF40[®] (Clariant)).

Seoses käesolevaga sobivad lisa-lahustitena ka näiteks mittepolaarsed lahustid,
25 polaarsed prootilised või aprootilised dipolaarsed lahustid ja nende segud. Leiutisekohasteks lahustiteks on näiteks:

- alifaatsed või aromaatsed süsivesinikud, nagu näiteks mineraalõlid, parafiinid või toluen, ksüloolid ja naftaliiniderivaadid, eriti 1-metüülnaftaliin, 2-metüülnaftaliin, 6-16C-aromaatidesegud nagu näiteks Solvesso[®]-Rehe (ESSO)
30 tüüpidega Solvesso[®] 100 (Kp. 162-177 °C), Solvesso[®] 150 (Kp. 187-207 °C) ja Solvesso[®] 200 (Kp. 219-282 °C) ja 6-20C-alifaatidega, mis võivad olla lineaarsed või tsükliilised, nagu Shellsol[®]-Reiche, tüüpide T ja K või BP-n parafiinide saadused,

- halogeenitud alifaatsed või aromaatsed süsivesinikud, nagu metüleenkloriid või kloorbensool,
- estrid, nagu näiteks triatsetiin (äädikhappetriglütseriid), butürolaktoon, propüleenkarbonaat, trietüültsitraat ja ftaalhape(C₁-C₂₂)alküülester, eriti
5 ftaalhape(C₄-C₈)alküülester,
- eetrid, nagu näiteks dietüüleeter, tetrahüdrofuraan (THF), dioksaan, alküleen-glükoolmonoalküeeter ja -dialküüleeter, nagu näiteks propüleenglükoolmonometüüleeter, eriti Dowanol[®] PM (propüleenglükoolmonometüüleeter), propüleenglükoolmonoetüüleeter, etüleenglükoolmonometüüleeter või -mono-
10 etüüleeter, diglüüm ja tetraglüüm,
- amiidid nagu dimetüülformamiid (DMF), dimetüülatssetamiid, dimetüülkaprüül/
kapriin-rasvhappeamiid ja N-alküülpürrolidoonid,
- ketoonid nagu vees lahustuv atsetoon, kuid ka veega mittesegatavad ketoonid
nagu näiteks tsükloheksanoon või isoforoon,
- nitrilid nagu atsetonitril, propionitril, butüronitril ja bensonitril,
15 sulfoksiidid ja sulfoonid nagu dimetüülsulfoksiid (DMSO) ja sulfolaan ja
- õlid üldiselt, näiteks taimsel alusel nagu maisiuduõli ja rapsiõli.

Sageli sobivad ka mitmesuguste lahustite kombinatsioonid, mis sisaldavad lisaks
20 alkohole nagu metanool, etanool, n- ja i-propanool, n-, i-, t- ja 2-butanool.

Eelistatud orgaanilistele lahustitele käesoleva leiutise järgi lisanduvad eriti
amiidid nagu dimetüülkaprüül-/kapriinrasvhappeamiidid ja N-metüülpürrolidoon.

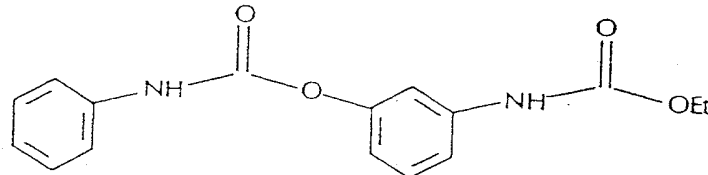
Leiutisekohaste tensiidi/lahusti-süsteemide abil on võimalik valmistada ka
üllatavalt optiliselt transperantseid, termodünaamiliselt stabiilseid ja vedelaid emul-
25 sioonikonsentraate, muuhulgas biskarbonaat-(desmedifaam ja/või fenmedifaam) ja/või
sulfonaat-herbitsiididest (etofumesaadid). Lisaks sellele mõjustab leiutisekohane
tensiidsüsteem sisse paigutatud toimeainete pestitsiidset toimeainet soodsalt viisil.

Leiutisekohane tensiidi-/lahustisüsteem võimaldab valmistada emulsiooni-
kontsentraate lisaks siin kirjeldatutele ka teiste toimeainetega, kuivõrd neil lahustuvuse
30 osas on sarnased omadused. Näiteks sobivad ka herbitsiidid fenoksüfenoksüpropio-
naatide rühmast nagu diklofop-metüül, tsühalofop-butüüül, heteroarüüloksüfenoksü-
propionaatide rühmast nagu fenoksaprop-etüül, fenaksaprop-P-etüül, fluasifop-butüül,
fluasifop-P-butüül, haloksüfop-metüül, haloksüfop-etotüül, haloksüfop-P-metüül,

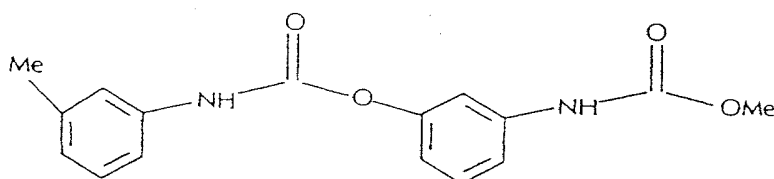
propquisofop, qiusalofop-etüül, qiusalofop-P-etüül või klodinafop-propargüül, triasinoonide rühmast nagu metamitroon, metribusiin või heksasinoon, sulfonüül-karbamiidide rühmast nagu triflusulfuroon-metüül, amidosulfuroon, jodosulfuroon-metüül, tribenuroon-metüül, triasulfuroon, tifensulfuroon-metüül, sulfosulfuroon, sulfometuroon-metüül, prosulfuroon, primisulfuroon-metüül, oksasulfuroon, metsulfuroon-metüül, etoksüsulfuroon, etametsulfuroon-metüül, tsüklosulfamuroon, kinosulfuroon, kloorsulfuroon, klorimuroon-etüül või bensulfuroon-metüül, eelistatud mittesoolade kujul kuid ka vähe vees lahustuvad püridüülsulfonüülkarbamiidid või teised herbitsiidid nagu benfuresaadid või teised toimeained nagu fungitsiid nagu prokloraaz ja/või inektitsiidid nagu deltametriin. See näitab kirjeldatud tensiidi/lahusti-süsteemi paindlikkust. Nimetatud ühendid on erialaspetsialistidele tuntud kirjandusallikast "The Pesticide Manual", British Crop Protection Council, 11. trükk, 1997.

Nimetatud põhjustel on leiutise eelistatud objektiks tensiidi/lahusti-süsteemid vedelate herbitsiidsetele vahenditele, mis sisaldavad

15 a) üht või mitut valemite (a1) ja (a2) biskarbamaat-herbitsiidi

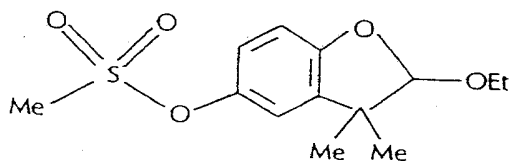


20 desmedifaam (a1)



25 fenmedifaam (a2)

ja/või üht või mitut sulfonaatide tüüpi herbitsiidi nagu näiteks etofumesaadid (a3)



30 etofumesaadid (a3)

b) leiutisekohast tensiidi/lahusti-süsteemi (komponentide segu (b)),

c) vajaduse korral teisi orgaanilisi lahusteid ja

d) vajaduse korral veel teisi tensiide ja/või polümeere.

Valemite (a1) ja (a2) ühendite puhul on tegemist karbamiinhappe derivaatidega. Nende ühendite herbitsiidseid omadusi on kirjeldatud näiteks DE-A-3799758-s.

5 Valemi (a3) üendid sisaldavad üht asümmeetrilist C-aatomit. Mõlemat enantiomeeri peetakse seejuures bioloogiliselt aktiivseks. Valem (a3) hõlmab seega kõiki stereoisomeere ja nende segusid, eriti ratsemaate. Nende herbitsiidseid omadusi on kirjeldatud näiteks GB-A-1271659-s.

10 Leiutisekohane tensiidi/lahusti-süsteem (komponentide segu b) annab veega lahjendamisel õlifaaside dispersioone vees või - üksikkomponentide vastava valiku korral - vesifaaside dispersioone õlis. Olenevalt koostisest on seega järelikult kas veega või õliga, säilitades kolloidse struktuuri, võimalik saada lahjendatavaid dispersioone. Seetõttu on lahjendamise teel kirjeldatud kontsentratsioonidest saadavad dispersioonid veel üheks leiutise objektiks.

15 Massivahekorrad a) tüüpi kombineeritud herbitsiidsetel toimeainetel (desmedifaam(a1) : fenmedifaam(a2) : etofumesaat(a3)) võivad suurtes piirides varieeruda, olles tavaliselt vahemikus 1:1:1 kuni 1:10:100, puhastel biskarbamaatsegudel (a1) : (a2) vahemikus 100:1 kuni 1:100. Segudel kõigi kolme herbitsiidse toimeainega on järgmised kaaluvahekorrad (a1) : (a2) : (a3) eriti eelistatud:

- 20
- (a1) : (a2) : (a3) nagu 1:1:1 kuni 1:2:3, eriti 1:1,2:1,4 kuni 1:1,8:2,4 ja
 - (a1) : (a2) : (a3) nagu 1:2:5 kuni 1:5:10, eriti 1:2,5:5,5 kuni 1:3,5:6,5.

25 Tavaliselt on kulu vahemikus 400 kuni 200 g a.i./ha, soovitatavalt 600 kuni 1500 g a.i./ha. Sama herbitsiiditoime puhul on kulutatud kogus kõigi kolme herbitsiidi (a1)-(a3) kombineeritud kasutamisel tunduvalt väiksem (a1) ja (a2) tüüpi biskarbamaat-herbitsiidide kombinatsioonide kasutamisel või üksikkasutamisel kulutatud hulkadest. Nii on kulutatud hulk puhaste biskarbamaat-segude (a1) : a2 korral vahemikus 600 kuni 1300 g a.i./ha, kolmiksegude a1) : a2) : a3) korral on vahemik 400 kuni 1000 a.i./ha. Seetõttu pakuvad termodünaamiliselt stabiilsed formeeringud, milles sisalduvad kõik 30 kolm toimeainet oma kõrge bioloogilise aktiivsuse tõttu, kokkuvõttes redutseeritud toimeaine sisalduse juures erilist huvi. Igatahes sõltub kaaluvahekordade ja kulutatud hulkade optimaalne valik vastavate umbrohtude arengustaadiumist, valitsevatest

umbrohuliikidest, keskkonnafaktoritest ja kliimatingimustest, nii et eespool antud kaaluvahekordi ja kulutatud hulki tuleb igal üksikjuhul kontrollida.

Nimetatud formuleeringute valmistamiseks vajalikud abiained, nagu iseäranis tensiidid ja lahustid, on põhimõtteliselt tuntud ja neid on kirjeldatud näiteks järgmistes kirjandusallikates: McCutcheon "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp.,
5 Ridgewood N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Gernzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesellschaft, Stutgard 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", 7. köide, C. Hauser-Verlag (= kirjastus), München, 4. trükk 1986.

10 Kuigi üksikute rakendatavate komponentide keemiline "ülesehitus" on nendes piisavalt kirjeldatud, ei saa mainitud käsiraamatute abil üldjuhul ette ennustada komponentidest koosnevate segude omadusi, selleks et mingit selliseid toimeaineid sisaldavat süsteemi formuleerida. Kui kasutada näiteks tensiidi/lahusti-kombinatsiooni, millega saadakse desmedifaami ja/või fenmedifaami ja/või etofumesaadi toimeaine-
15 kombinatsioonide jaoks suhteliselt väikese "toimeainesisaldusega" stabiilsed emulsioonikonsentraadid, ei saada, vaatamata aromaatsete ainete baasil saadud tensiidide olemasolule, toimeaine kontsentratsiooni tõstmisel enam stabiilseid emulsiooni-konsentraate, vaid hoopis ebastabiilseid mitmefaasilisi süsteeme, nii nagu selgub allpool olevast tabelist 1 (näide 1). Siit järeldub vahetule leiutiskohaste lahustikomponentide
20 (ortofosforhappeester ja/või fosfoonhappeester) tähtsus valmistatavate emulsiooni-konsentraatide stabiilsuse puhul.

Samas on ühtlasi oluline ka kasutatud tensiidide aromaadne iseloom. See nähtub näidetest 2 ja 3, nimelt, kui aromaatsete ainete baasil saadava tensiidi asemel kasutada alifaatset (tavalist) süsivesinikdioksiidi, saadakse samuti ebastabiilseid emulsiooni-
25 kontsentraate. See aga rõhutab tõsiasja, et aromaatsete ainete baasil saadavad tensiidi-komponendid on käesoleva leiutise oluliseks koostisosaks.

Näites 4 on etofumesaadi "piirkonsentratsioon" ületatud ja tulemuseks on toimeaine kristallumine. Asendades koostises 4 lahustina kasutatud tributüülfosfaadi (lüh. TBP) tributoksüetüülfosfaadiga (lüh. TBEP), saadakse aga stabiilsem
30 emulsioonikonsentraat (näide XVII). TBEP võimaldab seega formuleerimise suuremat koormamist, iseäranis etofumesaadiga, ja ületab seega TBP "lahustuvusvõime" poolest. Sellest sõltumatult võivad üksikjuhtudel osutada vajalikuks veel teisedki lahustid, et saada stabiilne kristallivaba emulsioonikonsentraat.

Lähtudes nendest komponendisegudest, iseäranis toimeainete (a1), (a2) ja/või (a3) stabiilseid emulsioonikonsentraate mittesisaldavatest, ei saanudki järelikult oodata, et leiutisekohase tensiidi/lahusti-süsteemi abil saaks valmistada eriti (a1)-(a3) puhul kirjeldatud toimeainete stabiilseid emulsioonikonsentraate.

5 Üllatuslikult avastati nüüd, et ühe ortofosforhappe- ja/või ühe fosfoonhappeestri kui lahusti ja ühe või mitme aromaats(e) aine(te) baasil saadava tensiidi kombinatsioonid sobivad iseäranis hästi stabiilsete emulsioonikonsentraatide valmistamiseks. See selgub allpool olevas tabelis 2 toodud näidetest (esitatud loeteluna), mis annavad ettekujutuse esitatud komponendi segude keemilisest paindlikkusest. Nii sobivad
10 aromaats(e) aine(te) baasil saadavad tensiididena iseäranis triisobutüülfenooli alkoksülaadid, kusjuures etoksüleerumisaste peaks olema eelistatult 4-10 mooli EO, iseäranis 6-8 mooli EO ühe molekuli kohta (näited I ja VII) (märkus: EO - etüleenoksü).

Tensiidikomponentide valiku üheks kriitiliseks faktoriks on nende "happelisus või aluselisis massi- või mahuühiku kohta", mida väljendatakse happe- või amiinarvuga.
15 Üldine happe- või amiinarvu liiga suur tõus valmistatud formuleeringus on selles mõttes problemaatiline, et selle tulemuseks on saadud toimeaine(te) helvestumine/kristallisatsioon. Seetõttu tuleb teiste tensiidikomponentide valikul arvestada seda, et üldine happe- või amiinarv ei tõuseks liiga palju. Järelikult sobivad mitteionogeensete tensiidide kõrval esmajärjekorras üksnes need happelised või aluselised komponendid,
20 millel on küllaltki väike happe- või amiinarv. Et viimane on korrelatsioonis molekulkaaluga, tulevad teiste tensiidikomponentidena arvesse tihti ka suure molekulkaaluga ühendite happelised või aluselised derivaadid, nagu näiteks tristüüülfenool-alkoksülaadid (näide XI). Mitteionogeensete tensiidide puhul - vastavalt nende komponendi mitteionogeensele iseloomule - need kaalutlused ei kehti. Vastavalt
25 sellele võib edasiste mitteionogeensete tensiidikomponentidena - nagu ilmneb näidetest VII, IX ja X - kasutada 40 mooli EO-ga muundatud riitsinusõli kõrval kasutada iseäranis näiteks ainult 12 mooli EO-ga muundatud riitsinusõli, 15 mooli EO-ga muundatud õlihapest ja EO-PO-EO-plokk-kopolümeere. Näitest ilmneb veel, et ortofosforhappeestri kui lahusti asemel võib kasutada veel fosfonaate.

30 Seoses sellega tulen juhtida tähelepanu veel asjaolule, et kirjeldatud tensiidi/lahusti-süsteemid võimaldavad valmistada emulsioonikonsentraate laiades piirides varieeruva toimeainesisaldusega ja - koostisega (näited I-VII). Nii võib toimeaine sisaldus olla näiteks piirides 20-40 massiprotsenti, eelistatult 24-30 massiprotsenti

(näited I-IV). Toimeainekoostise suhtes on selle komponendisegudega stabiilsete "ühe toimeaine emulsioonikontsentratsioonide" kõrval võimalikud ka kahe või iseäranis kolme toimeainega emulsioonikontsentratsioonid - soovitatavalt a1), a2) ja/või a3) tüüpi (näited II, V ja VI).

5 Edasi ilmneb näidetest XII, XIV, XV ja XVI, et kirjeldatud tensiidi/lahustisüsteemid sobivad ka teistsuguste kui (a1)-(a3) all üksikasjalikult kirjeldatud toimeainetega emulsioonikontsentratsioonide valmistamiseks. Nii saab nendega valmistada näiteks ka selliseid emulsioonikontsentratsioone, mis sisaldavad selliseid toimeaineid nagu diklofop-metüül, fenoksaprop-etüül, prokloraaz ja/või deltametriin.

10 Komponentide ortofosforhappeestri/fosfoonhappeestri : aromaats(e) aine(te) baasil saadava tensiidi eelistatud kaaluvahekorrad on olenevalt emulsioonikontsentratsioonide toimeainesisaldusest ja - koostisest vahemikus 100:1 kuni 1:100, eelistatult 20:1 kuni 1:20, iseäranis eelistatult 5:1 kuni 1:2, näiteks 1,5:1 kuni 1,3:1.

Vastavalt käesolevale leiutisele valmistatavad emulgeeritavad kontsentratsioonid ei
15 sisalda *a priori* täiendavalt vett, vaid ainult nimetatud ja kaubandusvõrgus kättesaadavates tensiidides või tensiidisegudes, polümeerides ja lahustites esinevat jääkvett. Formuleeringutes sisalduvate tensiidide põhjal on siiski võimalik neid formuleeringuid veega lahjendada kuni kriitilise "mahupurunemiseni", ilma et formuleering muutuks seejuures sogaseks või ebastabiilseks. Formuleering muutub ebastabiilseks. Seejuures
20 tekivad vormiliselt kõigepealt W/O-mikroemulsioonid (vesi/õli- mikroemulsioonid), mis veesosa edasisel suurendamisel muutuvad W/O-emulsioonideks ja edasisel veega lahjendamisel muutuvad lõpuks O/W-emulsioonideks (õli/vesi-mikroemulsioonideks). Leiutis hõlmab seega leiutisekohase tensiidi/lahusti-segu kõrval ka b) eriti ühe või mitme (a1)-, (a2)- ja/või (a3)-tüüpi toimeaine lisavett sisaldavaid vedelaid formuleeringuid.
25

Komponentidesegudega b) on võimalik valmistada soovitatavaid vedelaid formuleeringuid, näiteks emulsioonikontsentratsioone, iseäranis koostisi des- ja/või fenmedifaam ja/või etofumesaate alljärgneva sisaldusega:

- 30 a) 1 kuni 50 massiprotsenti, eelistatult 15 kuni 35 massiprotsenti pestitsiidseid toimeaineid,
b) 5 kuni 80 massiprotsenti, eelistatult 10 kuni 70 massiprotsenti leiutisekohast tensiidi/lahusti-süsteemi (b),

- c) 0 kuni 40 massiprotsenti, eelistatult 5 kuni 35 massiprotsenti teisi orgaanilisi lahusteid,
- d) 0 kuni 30 massiprotsenti, eelistatult 10 kuni 25 massiprotsenti teisi tensiide,
- e) 0 kuni 20 massiprotsenti, eelistatult 0 kuni 10 massiprotsenti tavalisi formuleerimisagense ja
- 5 f) 0 kuni 96 massiprotsenti, eelistatult 0 kuni 90 massiprotsenti, iseäranis 0 kuni 10 massiprotsenti vett.

Suurel määral veevabad emulsioonikontsentraadid kujutavad (a)-tüüpi herbitsiidsete toimeainete soodsat kasutamismuudat ja on leiutise eelistatud objektiks. Eriti eelistatud on need emulsioonikontsentraadid, mis sisaldavad

10

- a) 10 kuni 40 massiprotsenti eespool mainitud (a)-tüüpi toimeainet, eelistatult (a1)-e, (a2)-e ja/või (a3)-e,
- 15 b) 10 kuni 60 massiprotsenti leiutisekohast tensiidi/lahusti-süsteemi (b),
- c) 5 kuni 35 massiprotsenti teisi orgaanilisi lahusteid,
- d) 10 kuni 25 massiprotsenti teisi tensiide ja
- e) 0 kuni 10 massiprotsenti tavalisi formuleerimisagense.

Tavalised formuleerimisagensid e) on näiteks külmakaitsevahendid, aurustumise takistajad, konserveerimisvahendid, lõhnaained, värvained jms; eelistatud formuleerimisagensid e) on

20

- külmakaitsevahendid ja aurustumise takistajad nagu glütseriin, näiteks koguses 2 kuni 10 massiprotsenti ja
 - konserveerimisvahendid, näiteks Mergal K9N[®] (Riedel) või Cobate[®] tavaliselt kasutatavas kogustes iga üksikult (spetsiaalselt) kasutatud vahendi kohta.
- 25

Leiutisekohase tensiidi/lahusti-süsteemiga valmistatud formuleeringutel ja pihustusvedelikel esineb kasutamisel ka bioloogiliselt soodsaid tulemusi. On täheldatud, et kasutatud pestitsiidsete toimeainete bioloogilist aktiivsust on, kasutades leiutisekohast komponenti (b), võimalik sünergilisel viisil tõsta.

30

Alljärgnevides näidetes on kõik kogused toodud kaaluliselt, juhul kui ei ole mainitud teisiti. Tabelis 1 olevad näited käsitlevad mitteleiutisekohaseid võrdlusnäiteid ja tabelis 2 olevad leiutisekohaseid näiteid.

- 5 Tabel 1. Näited formuleeringutest, mis ei anna stabiilseid emulsioonikontsentrante (lüh. EC)

	1	2	3	4
Desmedifaam (a1)	8	2,75	2,75	
Fenmedifaam (a2)	10	8,25	8,25	
Etofumesaat (a3)	12,5	16,5	16,5	37,25
Rapsiõli	18			
$C_7H_{15}/C_9H_{19}-CON(CH_3)_2^{1)}$	23			
$[C_4H_9-O]_3-PO^{2)}$				21,55
$[C_4H_9-O-(EO)]_3-PO^{3)}$		28,5	28,5	
N-metüülpürrolidoon (NMP)	8,5			
$[NP-O-(EO)_6-]_n-PO_{4-n}H_{3-n}^{4)}$	2			
$[(s-C_4H_9)_3-C_6H_2]-O-(EO)_6-H^{5)}$	18			18,6
$C_{12/14}-O-(EO)_{23}^{6)}$		20	20	
Riitsinusõli+40 mooli EO ⁷⁾		18		16,7
EO-PO-EO-Blockcop., 80% EO ⁸⁾			18	
$[C_6H_5-O-(EO)_4]_n-PO_{4-n}H_{3-n}^{9)}$		4	4	3,9
$[i-C_{13}-O-(EO)_{20}]_n-PO_{4-n}H_{3-n}^{10)}$		2	2	2

Lühendid ja viited (joonealused märkused) tabelis 1: vaata tabelist 2.

Tabel 2. Leitudisekohaste emulsioonikontsentraatide formuleerimisnäited

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
Desmedifaam (a1)	6,5	8	2,5	2,75	32	16	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5					
Fenmedifaam (a2)	8,5	10	7,25	8,25		16	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5					
Etofumesaat (a3)	10,5	12,5	14,75	16,5			10,5	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5					37,25
Diklofop-metüül													15				
Fenoksaprop-ettüül													15				
Prokloraas														40			
Deltametriin																5	
[C ₄ H ₉ O-(EO)] ₃ -PO ³⁾	29	25,5	30	28,5	2	2	29	29	29	29	29		40	40	27	30	21,55
[(s-C ₄ H ₉) ₃ -C ₆ H ₂]-O-(EO) ₆ -H ²⁾	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	15	30	18,6
[(s-C ₄ H ₉) ₃ -C ₆ H ₂]-O-(EO) ₈ -H ¹⁾							20										
Riitsinusõli + 40 mooli EO ¹⁾	19	18	19	18			19					19	19	19	14	25	16,7
Riitsinusõli + 12 mooli EO ²⁾								19									
Õlihape + 15 mooli EO ¹³⁾									19								
EO-PO-EO-Blockcop, 80% EO ⁸⁾					18	18				19							
[(Tri-Stu)-Phe-O-(EO)] ₁₆ ,n- PO _{4,n} H _{3,n} ¹⁴⁾											19						
[C ₈ H ₅ -O-(EO)] ₄ ,n-PO _{4,n} H _{3,n} ⁹⁾	4,5	4	4,5	4	4	4	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4	4	4	10	3,9
[i-C ₁₃ -O-(EO)] ₂₀ ,n-PO _{4,n} H _{3,n} ¹⁰⁾	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
N-metüülipürrolidoon (NMP)					8	8											
C ₇ H ₁₅ /C ₉ H ₁₉ -CON(CH ₃) ₂ ¹⁾					14	14											
C ₈ H ₁₇ -PO(-O-2-ettüül- heksüül) ₂ ¹⁵⁾												29					

Lühendid ja viited tabelitele 1 ja 2:

- n valemities on $n = 0-3$, s.t et iga kord on tegemist fosforestriite seguga, kus $n = 1, 2$ ja 3 , kusjuures happelised osad, kus $n = 1$ ja 2 , on olulised;
- 5 arvud kõik andmed on massiprotsentides võrreldes formuleeringu massiga (= 100 massiprotsenti);
- i-C₁₃- = isotridetsüül
- EO = "etüleenoksiid", s.t üks rühm valemist -CH₂-CH₂-O- (etüleenoksü) või kui lõppasendis, siis -CH₂-CH₂-O-H (hüdoksüetüül)
- 10 PO = "propüleenoksiid", s.t üks rühm valemist -C₃H₆-O- (propüleenoksü)
- (Tri-Sty-)Phe- = tristürüülfenüül-
- NP- = nonüülfenüül

Viited tabelites 1 ja 2 (indeksitena toodud arvude selgitused)

- 15 1) kaprüül-/kapriin-rasvhappedimetüülamiid (eriti Genagen 4166[®], Clariant, või Hallcomid M 8-10[®], Hall Chemicals)
- 2) tributüülfosfaat (iseäranis Entschäumer T[®], Bayer)
- 3) tributoksüetüülfosfaat (iseäranis Hostaphat B310[®], Clariant)
- 4) fosfaaditud nonüülfenoolalkoksülaad (iseäranis Emcol CS 136[®], Witco)
- 20 5) etoksüleeritud tri-(sec-butüül)fenool (iseäranis Sapogenat T-060[®], Clariant)
- 6) etoksüleeritud C_{12/14}-rasvalkohol (iseäranis Brij 35[®], ICI)
- 7) etoksüleeritud riitsinusõli (iseäranis Emulsogen EL400[®], Clariant)
- 8) etüleenoksiid-propüleenoksiid-etüleenoksiid-plokk-kopolümeer (iseäranis Genapol PF 80[®], Clariant)
- 25 9) fosfaaditud etoksüleeritud fenool järgnevate osadega segus: 7,5-8,5 massiprotsenti $n=0$, 1-10 massiprotsenti C₆H₅-O-(EO)₄H, 80-90 massiprotsenti $n=1$ ja umbes 2 massiprotsenti $n=2$
- 10) fosfaaditud etoksüleeritud isotridetsüülalkohol (iseäranis Servoxyl VPDZ 20/100[®], Servo)
- 30 11) etoksüleeritud tri-(sec-butüül)fenool (iseäranis Sapogenat T-080[®], Clariant)
- 12) etoksüleeritud riitsinusõli (iseäranis Etocas 12[®], Croda)
- 13) etoksüleeritud õlihape (iseäranis Serdox NOG-600[®], Servo)
- 14) fosfaaditud tristürüülfenoolalkoksülaad (iseäranis Soprophor 3D33[®], Rhodia)

- 15) oktaanfosfoonhappe diester (iseäranis Hostarex PO 224[®], Clariant)

Patendinõudlus

1. Tensiidi/lahusti-süsteem vedelate orgaaniliste formulatsioonide jaoks, mida **iseloomustab** see, et ta sisaldab
- 5 - üht või mitut tensiidi aroomaatide baasil ja
- üht või mitut võimalikult polarseid, ühtlasi aga vees mittelahustuvaid või kuni 5 g/l vees lahustuvaid täielikult esterdatud orgaanilisi fosfaate ja/või fosfonaate lahustitena.
- 10 2. Tensiidi/lahusti-süsteem vastavalt nõudluspunktile 1, mida **iseloomustab** see, et ta sisaldab ühte või mitut aroomaatsete ainete baasil saadavat tensiidi grupist:
- b1.1) fenoolid, fenüül(C₁-C₄)alküüleeter või (polü)alkoksüleeritud fenoolid,
- b1.2) (polü)alküülfenoolid või (polü)alküülfenoolalkoksülaadid,
- b1.3) polüarüülfenoolid või polüarüülfenoolalkoksülaadid,
- 15 b1.4) ühendid, mis vormilt kujutavad b1.1) kuni b1.3) all kirjeldatud molekulide muundamissaadusi väävelhappega või fosforhappega ja nende sobivate alustega neutraliseeritud soolasid,
- b1.5) happelised ja sobivate alustega neutraliseeritud (polü)alküül- ja (polü)arüülbensoolsulfonaadid.
- 20 3. Tensiidi/lahusti-süsteem vastavalt nõudluspunktile 1 või 2, mida **iseloomustab** see, et ta sisaldab ühte või mitut aroomaatsete ainete baasil saadavat tensiidi grupist:
- 4 kuni 10 mooli etüleenoksiidiga muundatud fenool,
- 25 - 4 kuni 50 mooli etüleenoksiidiga muundatud triisobutüülfenool,
- 4 kuni 50 mooli etüleenoksiidiga muundatud nonüülfenool,
- 4 kuni 150 mooli etüleenoksiidiga muundatud tristürüülfenool ja
- happeline (lineaarne) dodetsüülbensoolsulfonaat.
- 30 4. Tensiidi/lahusti-süsteem vastavalt ühele nõudluspunktidest 1 kuni 3, mida **iseloomustab** see, et ta sisaldab ühte või mitut ühendit grupist:
- b2.1) fosforhappe suurelt osalt vees lahustumatu polaarne ester alkoholidega rühmast, mis sisaldab fosforhappeestrid

- ühevalentsete alkanoolidega, milles on 5 kuni 22 C-aatomit,
 - dioolide või polüoolidega,
 - arüül-, arüülaküül-, polü(alküül)arüül- või polü(arüülalküül)-arüülalkoholidega,
 - 5 - alkosüleeritud alkoholidega, mis saadakse eespool nimetatud alkoholide muundamisel alküleenoksiididega,
 - alkoksüleeritud alkoholidega, mis saadakse muundades ühevalentseid alkohole 1 kuni 4 C-aatomi ja alküleenoksiidiga,
- kusjuures fosforhappeestri 3 alkoholikomponenti võivad olla ühesugused või erinevad ja on selliselt valitud, et estrit võib ulatuslikult kasutada vees lahustumatu polaarse lahustina ja

10 b2.2) suurelt osalt vees lahustumatud ja samaaegselt polaarsed fosfonaadid kahekordselt alkoholidega ja/või alkoksüleeritud alkoholidega esterdatud alküül-, arüül-, alküülarüül-, polü(alküül)arüül- või polü(arüülalküül)-arüülfosforhapped alkoholidega rühmast:

- ühevalentne 1 kuni 22 C-aatomiga alkanool,
- dioolid või polüoolid,
- arüül-, arüülaküül-, polü(alküül)arüül- või polü(arüülalküül)-arüülalkoholid,
- 15 - alkosüleeritud alkoholid, mis saadakse eespool nimetatud alkoholide muundamisel alküleenoksiididega, kusjuures eelistatud on (C₁-C₄)alküleenoksiidid ja

20 vastava alkoholikomponendina, kusjuures fosfoohappeestri 2 alkoholikomponenti võivad olla ühesugused või erinevad ja on valitud selliselt, et

25 estrit võib kasutada suurelt osalt vees lahustumatu polaarse lahustina.

5. Tensiidi/lahusti-süsteem vastavalt ühele nõudluspunktidest 1 kuni 4, mida **iseloomustab** see, et ta sisaldab ühte või mitut ühendit grupist:
- alkoksüleeritud lühikese ahelaga alkoholidega 1 kuni 22 C-aatomiga alküüljäägis ja 1 kuni 30 alküleeneenoksü-ühikuga polüalküleenoksü-osas kolmekordselt esterdatud orto-fosforhape,
 - 30 - 5 kuni 22 C-aatomiga alküülalkoholidega kolmekordselt esterdatud ortofosforhape,

- 5
- valikuliselt alkoksüleeritud alkoholidega 1 kuni 22 C-aatomiga alküüljäägis või valikuliselt alkoksüleeritud fenoolderivaatidega, iga kord 0 kuni 30 alkenüüloksü-ühikuga polüalküleenoksü-osas, osaliselt esterdatud orto-fosforhape, kusjuures orto-fosforhappe püsima jäänud OH-valentsid järgnevalt alkoksüleeritakse,
 - vormiliselt kahekordselt alkoholidega muundatud n-oktüülfosfoonhappe-ester.
6. Vedel formuleering, mis sisaldab:
- 10
- (a) ühte või mitut vees lahustumatut toimeainet,
 - (b) leiutisekohast tensiidi/lahusti-süsteemi (= komponentide segu (b)) vastavalt ühele nõudluspunktidest 1 kuni 5,
 - (c) vajaduse korral teisi orgaanilisi lahusteid,
 - (d) vajaduse korral teisi tensiide ja/või polümeere ja
 - 15 (e) vajaduse korral vett.
7. Vedel formuleering vastavalt nõudluspunktile 6, mis sisaldab:
- a) 1 kuni 50 massiprotsenti pestitsiidseid toimeaineid,
 - b) 5 kuni 80 massiprotsenti leiutisekohast tensiidi/lahusti-süsteemi (b),
 - 20 c) 0 kuni 40 massiprotsenti teisi orgaanilisi lahusteid,
 - d) 0 kuni 30 massiprotsenti teisi tensiide,
 - e) 0 kuni 20 massiprotsenti tavalisi formuleerimisagense ja
 - f) 0 kuni 96 massiprotsenti vett.
8. Emulsioonikonsentraat, mida **iseloomustab** see, et ta sisaldab
- 25
- a) 10 kuni 40 massiprotsenti üht või mitut vees lahustumatut toimeainet,
 - b) 10 kuni 60 massiprotsenti leiutisekohast tensiidi/lahusti-süsteemi (b) vastavalt ühele nõudluspunktidest 1 kuni 5,
 - c) 5 kuni 35 massiprotsenti teisi orgaanilisi lahusteid,
 - 30 d) 10 kuni 25 massiprotsenti teisi tensiide ja
 - e) 0 kuni 10 massiprotsenti tavalisi formuleerimisagense.

9. Formuleering vastavalt ühele nõudluspunktidest 6 kuni 8, mida **iseloostab** see, et ta sisaldab ühte või mitut toimeainet herbitsiidide desmedifaam, fenmedifaam ja ethofumesaat hulgast.
- 5 10. Meetod ühele nõudluspunktides 6 kuni 8 vastava formuleeringu valmistamiseks, mida **iseloostab** see, et komponendid segatakse omavahel.
11. Meetod soovimatu taimekasvu vastu võitlemiseks, mida **iseloostab** see, et ühele nõudluspunktidest 6 kuni 9 vastava formuleeringu mõjuv kogus, mis
10 sisaldab herbitsiidset toimeainet, kantakse, vajadusel pärast veega lahjendamist, taimedele, taimeosadele või külvipinnale.
12. Nõudluspunktile 1 vastavalt tensiidi/lahusti-süsteemi kasutamine toimeainete vedelates koostistes.
- 15 13. Kasutamine vastavalt nõudluspunktile 12, emulsioonikonsentraatides (EC).