

Настоящее изобретение относится к водным инсектицидным композициям в виде водной дисперсии высокодисперсных полимерных частиц, содержащих по меньшей мере одно инсектицидное органическое действующее вещество, имеющее растворимость в воде не более чем 5 г/л при 25°C и 1013 мбар, и к применению таких водных инсектицидных композиций для защиты содержащих лигноцеллюлозу материалов, в частности древесных, от нападения вредных насекомых.

Как известно, материалы на основе лигноцеллюлозных материалов, в частности древесных материалов, имеют риск подвергнуться нападению вредных насекомых, например дереворазрушающих жуков, муравьев и/или термитов. Так как нападение может приводить к повреждению и, в крайних случаях, к полному разрушению материалов, большие усилия направляются на защиту таких материалов от такого нападения.

Традиционные консерванты для древесины на основе дегтярного масла, такие как карболинеум, являются не очень привлекательными вследствие их характерного запаха и возможного проявления канцерогенных свойств. Вот почему для этих целей в наше время используются определенные органические действующие вещества. Так как эти действующее вещества обычно являются нерастворимыми в воде, их, как правило, вводят в препараты в виде растворов в органических растворителях (см. Ullmann's Encyclopedia of E.H. Pommer, "Wood, Preservation" Chapter 2, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM, Wiley-VCH Weinheim 1997). Тем не менее, применение растворителей вызывает дополнительные затраты и, кроме того, нежелательно из соображений гигиены труда и экологических соображений. Кроме того, существует риск вымывания действующих веществ под влиянием атмосферы, так что стойкость к атмосферной коррозии таких инсектицидных слоев часто является неудовлетворительной.

US 3400093 описывает водные дисперсии полимера, включающие инсектицид, которые получают путем эмульсионной полимеризации этиленненасыщенных мономеров, причем мономеры, используемые для полимеризации, содержат растворенное водонерастворимое инсектицидное действующее вещество. Включающие инсектицид дисперсии полимеров, описанные в этом документе, используются для получения композиций для покрытия на водной основе, таких как дисперсионная краска, и направлены на обеспечение инсектицидного слоя покрытия. Эти дисперсии полимеров, тем не менее, непригодны для защиты древесины.

Более ранняя германская заявка на патент 102004020332.6 описывает водный препарат действующего вещества, включающий, по меньшей мере, одно фунгицидное органическое действующее вещество, имеющее растворимость в воде не более чем 5 г/л при 25°C и 1013 мбар, и высокодисперсный полимер, со средним размером частиц, определенным при помощи динамического рассеивания света, не более чем 300 нм, где полимерные частицы высокодисперсного полимера содержат действующее вещество и где полимер состоит преимущественно из этиленненасыщенных мономеров, имеющих растворимость, в воде не более чем 30 г/л при 25°C. Эти композиции действующего вещества пригодны для защиты древесины от дереворазрушающих грибов.

Более ранняя германская заявка на патент 102004037850.9 описывает водные композиции действующего вещества, включающие по меньшей мере одно органическое средство для защиты сельскохозяйственных культур, например инсектицидное, фунгицидное, акарицидное или гербицидное действующее вещество, имеющее растворимость в воде не более чем 5 г/л при 25°C и 1013 мбар, и высокодисперсный полимер, где композиции действующего вещества получают методом многоступенчатой эмульсионной полимеризации в присутствии водной суспензии твердых частиц действующих веществ, где частицы действующего вещества в суспензии имеют средний размер, определенный при помощи динамического рассеивания света, не более чем 1200 нм. Это позволяет получить частицы полимер/действующее вещество, в которых сформированные частицы действующего вещества присутствуют в виде частиц, покрытых эмульсионным полимером.

Таким образом, задача настоящего изобретения состоит в решении технической проблемы получения водных композиций инсектицидных действующих веществ, умеренно растворимых в воде, то есть имеющих растворимость в воде менее чем 5 г/л, в частности, менее чем 1 г/л, при 25°C и 1013 мбар, причем указанная композиция преимущественно пригодна для защиты лигноцеллюлозных материалов, в частности древесных, от нападения дереворазрушающих насекомых. В частности, композиции должны содержать только небольшие количества, или не содержать вообще, летучих органических соединений, таких как органические растворители. Кроме того, действующее вещество не должно, или в основном не должно, вымываться из обработанных материалов даже под действием воды. Кроме того, водные композиции действующего вещества должны быть более стабильны, чем традиционные суспензии или микроэмульсии органических действующих веществ.

Неожиданно, обнаружено, что эту техническую задачу можно решить посредством водной композиции действующего вещества, в которой инсектицидное действующее вещество, которое нерастворимо или только умеренно растворимо в воде, присутствует в полимерных частицах высокодисперсного полимера, который нерастворим в воде и чьи полимерные частицы имеют средний размер, определенный при помощи динамического рассеивания света, не более чем 500 нм, и катионный поверхностный заряд, и в которой водная дисперсия полимерных частиц, включающих действующее вещество, получается

путем радикальной полимеризации в водной фазе мономерной композиции этиленненасыщенных мономеров М, причем эти этиленненасыщенные мономеры М содержат по меньшей мере одно инсектицидное действующее вещество в растворенном виде.

Изобретение, соответственно, относится к инсектицидной композиции в виде водной дисперсии высокодисперсных полимерных частиц, которые содержат по меньшей мере одно инсектицидное органическое действующее вещество, имеющее растворимость в воде не более чем 5 г/л при 25°C и 1013 мбар, и которые имеют средний размер, определенный при помощи динамического рассеивания света, не более чем 500 нм, в частности не более чем 300 нм, где полимерные частицы, которые содержат по меньшей мере одно инсектицидное действующее вещество, имеют катионный поверхностный заряд, где водная дисперсия полимерных частиц, включающих действующее вещество, получается радикальной полимеризацией в водной фазе мономерной композиции этиленненасыщенных мономеров М, причем эти этиленненасыщенные мономеры М содержат, по меньшей мере, одно инсектицидное действующее вещество в растворенном виде.

Композиции в соответствии с изобретением имеют вид стабильных водных препаратов инсектицидных действующих веществ, нерастворимых, или только умеренно растворимых в воде, причем препараты, в принципе, пригодны для всевозможных практических применений, где требуется достижение эффективной защиты материалов от нападения вредных насекомых, таких как дереворазрушающие жуки, муравьи или термиты. Несмотря на обстоятельство, что инсектицидное органическое действующее вещество введено в полимерную матрицу, норма внесения действующего вещества, необходимая для эффективной защиты, является не выше, а в некоторых случаях даже ниже, нежели при применении традиционных препаратов на основе раствора действующего вещества. Кроме того, улучшена степень проникновения действующего вещества в лигноцеллюлозные материалы, так что защита осуществляется с одинаковым успехом и в случае, когда поверхность материала деформирована или разрушена. Кроме того, эти композиции приводят к инсектицидному слою на материалах, который отличается высокой стабильностью к атмосферным влияниям и имеет меньшую тенденцию к вымыванию. Настоящее изобретение, следовательно, также относится к применению таких водных композиций для борьбы с насекомыми, в частности для борьбы с дереворазрушающими насекомыми, такими как термиты, муравьи и дереворазрушающие жуки. Здесь и далее, термин борьба включает эффекты предупреждения или ослабления нападения вредных насекомых и также предупреждения или уменьшения разрушения насекомыми материалов, подвергаемых нападению.

Композиция в соответствии с изобретением в частности пригодна для борьбы с вредными насекомыми на древесных и других лигноцеллюлозных материалах и, в частности, для защиты этих материалов от нападения вредных насекомых. Отдельный пример осуществления изобретения, следовательно, относится к применению таких композиций для защиты лигноцеллюлозных материалов, в частности древесных, от нападения вредных насекомых, в частности от нападения дереворазрушающих насекомых, таких как дереворазрушающие жуки, муравьи или термиты, и разрушения вредными насекомыми подвергшегося нападению материала.

Тем не менее, водные композиции в соответствии с изобретением также пригодны для других применений, в которых требуется борьба с вредными насекомыми, например, для защиты посевов, для борьбы с вредными для растений насекомыми, для обработки семян и в качестве композиций для обработки почвы.

Размеры частиц высокодисперсных полимеров, указанные здесь, являются средневзвешенными размерами частиц, каковы могут быть определены при помощи методов, основанных на динамическом рассеивании света. Такие методы являются известными специалисту в данной области, например из работы Н. Wiese in D. Distler, Wassrige Polymerdispersionen [Водные дисперсии полимеров], Wiley-VCH 1999, Chapter 4.2.1, с. 40 и далее, и цитированной в ней литературы, и Н. Auweter, D. Horn, J. Colloid Interf. Sci. 105 (1985) 399, D. Lilge, D. Horn, Colloid Polym. Sci. 269 (1991) 704 или Н. Wiese, D. Horn, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6429. Средний размер частиц обычно находится в интервале от 10 до 300 нм, в частности, в интервале от 20 до 250 нм, особенно предпочтительно в интервале от 30 до 200 нм, и чрезвычайно предпочтительно в интервале от 30 до 150 нм.

В композициях в соответствии с изобретением, полимерные частицы имеют положительный поверхностный заряд, то есть они имеют на своей поверхности положительный заряд, уравновешенный какими-либо возможно присутствующими отрицательными зарядами. Как известно, такой поверхностный заряд можно получить, например, с помощью полимеризованных мономеров М, включающих катионные мономеры и/или мономеры с по меньшей мере одной группой, способной к протонированию в воде (мономеры М-к). Как известно, положительный поверхностный заряд можно также получить путем проведения эмульсионной полимеризации в присутствии поверхностно-активных веществ, таких как сурфактанты и защитные коллоиды, которые, в свою очередь являются положительно заряженными и/или имеют по меньшей мере одну функциональную группу, способную к протонированию в воде (ср. US 5874524). Такие вещества, приведенные здесь ниже, также рассматриваются как поверхностно-активные вещества О-к. Естественно, катионные мономеры М-к, или мономеры М-к, которые способны протонироваться в воде, и/или поверхностно-активные вещества О-к присутствуют в таком количестве,

что положительные заряды этих веществ, которые таким образом вводятся, преобладают над любыми отрицательными зарядами или кислотными группами, то есть группами, способными к депротонированию, в используемых для полимеризации мономеров и поверхностно-активных веществах. Без какой-либо связи с теорией, предполагается, что инсектицидное органическое действующее вещество, нерастворимое или умеренно растворимое в воде, присутствует в композиции в соответствии с изобретением в высокодисперсной форме в полимерной матрице, образуемой мономерами М. Поверхностный заряд можно установить, рассчитав соотношение общего количества полимеризованных мономеров М и действующего вещества к общему количеству катионных мономеров М-к и поверхностно-активных веществ О-к, за вычетом мономеров с кислотной группой и анионных поверхностно-активных веществ. Мономеры М-к, или поверхностно-активные вещества, предпочтительно применяются в таких количествах, что избыток катионных зарядов, или основных групп в полимере, составляет по меньшей мере 0,02 моль на кг смеси полимер+действующее вещество, и, в частности находится в интервале от 0,05 до 1,5 моль на кг смеси полимер+действующее вещество.

Приведенное здесь значение избытка катионных зарядов, представляет собой разницу между количеством катионного заряда, который вызван наличием катионных, или основных, компонентов полимера и количеством анионного заряда, который вызван анионными, или кислотными, компонентами полимера. Избыток катионного заряда равняется положительному поверхностному заряду. Катионные, или основные, компоненты полимера означают как катионные, так и основные мономеры, используемые для получения как катионных, так и основных поверхностно-активных веществ. Соответственно, анионные компоненты полимера являются как анионными, так и кислотными мономерами, используемыми для получения как анионных, так и кислотных поверхностно-активных веществ.

Пригодными мономерами М являются, в принципе, все этиленненасыщенные мономеры, которые могут быть полимеризованы путем эмульсионной полимеризации в водной фазе. Как правило, смеси мономеров таким образом, содержат преимущественно моноэтиленненасыщенные мономеры, которые нерастворимы или умеренно растворимы в воде, то есть имеют растворимость в воде не более чем 30 г/л (при 25°C и 1013 мбар). Эти мономеры, упомянутые здесь ниже, также рассматриваются как мономеры М1. В частности, растворимость в воде мономеров М1 при этих условиях составляет от 0.1 до 20 г/л. Они обычно составляют по меньшей мере 60 мас.%, в частности, по меньшей мере 70 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 80 мас.%, например от 60 до 100 мас.%, предпочтительно от 70 до 99,5 мас.%, в частности от 75 до 99,5 мас.%, особенно предпочтительно от 80 до 99 мас.% и, в особенности от 90 до 98 мас.% мономеров М.

Мономеры М1 включают винил-ароматические мономеры, такие как стирол, а-метилстирол, трет-бутилстирол и винилтолуол, сложные эфиры  $\alpha,\beta$ -моноэтиленненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот, имеющих от 3 до 8 и, в частности 3 или 4 С атомов, с  $C_1$ - $C_{10}$ -алканолами или с  $C_5$ - $C_8$ -циклоалканолами, в частности сложные эфиры акриловой кислоты, метакриловой кислоты, кротоновой кислоты, сложные диэфиры малеиновой кислоты, фумаровой кислоты и итаконовой кислоты и, особенно предпочтительно, сложные эфиры акриловой кислоты с  $C_2$ - $C_{10}$ -алканолами (=  $C_2$ - $C_{10}$ -алкилакрилаты), такие как этилакрилат, н-бутилакрилат, изобутилакрилат, трет-бутилакрилат, н-гексилакрилат, 2-этилгексилакрилат и 3-пропилгептилакрилат, и сложные эфиры метакриловой кислоты с  $C_1$ - $C_{10}$ -алканолами, такие как метилметакрилат, этилметакрилат, н-бутилметакрилат, изобутилметакрилат, трет-бутилметакрилат, н-гексилметакрилат и подобные. Кроме того, пригодными мономерами М1 являются виниловые и аллиловые сложные эфиры алифатических карбоновых кислот, имеющих от 3 до 10 атомов углерода, например винилпропионат, и виниловые сложные эфиры кислот Versatic (винилверсататы), винилгалогениды такие как винилхлорид и винилиденхлорид, сопряженные диолефины, такие как бутадиен и изопрен, и  $C_2$ - $C_6$ -олефины, такие как этилен, пропилен, 1-бутен и н-гексен. Предпочтительными мономерами М1 являются винил-ароматические мономеры,  $C_2$ - $C_{10}$ -алкилакрилаты, в частности  $C_2$ - $C_8$ -алкилакрилаты, в особенности трет-бутилакрилат, и  $C_1$ - $C_{10}$ -алкилметакрилаты и, в частности  $C_1$ - $C_4$ -алкилметакрилаты. В частности, по меньшей мере 50 мас.% мономеров М1 выбраны из числа винил-ароматических мономеров, в частности стирола, сложных эфиров метакриловой кислоты с  $C_1$ - $C_4$ -алканолами, в частности метилметакрилата и трет-бутилакрилата, и вплоть до 50 мас.% мономеров М1 выбраны из числа других мономеров М1, в особенности, из числа  $C_2$ - $C_8$ -алкилакрилатов. Чрезвычайно предпочтительными мономерами М1 являются винил-ароматические мономеры, в особенности стирол, и смеси винил-ароматических мономеров с вышеприведенными  $C_2$ - $C_8$ -алкилакрилатами и/или  $C_1$ - $C_4$ -алкилметакрилатами, в частности те смеси, в которых винил-ароматические мономеры составляют по меньшей мере 60 мас.%, например от 60 до 95 мас.%, исходя из общего количества мономеров М1.

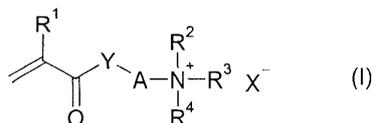
Другими чрезвычайно предпочтительными мономерами М1 являются  $C_1$ - $C_4$ -алкилметакрилаты, в особенности метилметакрилат, и смеси  $C_1$ - $C_4$ -алкилметакрилатов с  $C_2$ - $C_4$ -алкилакрилатами и/или винил-ароматическими мономерами, в частности смеси с содержанием  $C_1$ - $C_4$ -алкилметакрилата, в особенности с содержанием метилметакрилата, по меньшей мере 60 мас.%, например от 60 до 95 мас.%, исходя из общего количества мономеров М1.

В первом примере осуществления изобретения, мономеры М тем самым включают по меньшей мере один моноэтиленненасыщенный мономер М-к, содержащий по меньшей мере одну катионную группу

и/или по меньшей мере одну группу, способную к протонированию в водных средах. Количество мономера М-к обычно находится в интервале от 0,1 до 30 мас.%, в частности в интервале от 0,5 до 20 мас.%, и в особенности в интервале от 1 до 15 мас.%, исходя из общего количества мономеров М.

Пригодными мономерами М-к являются те, которые имеют аминогруппу, способную к протонированию, четвертичную аммониевую группу, иминогруппу, способную к протонированию или кватернизованную имингруппу. Примерами мономеров, которые содержат иминогруппу, способную к протонированию, являются N-винилимидозолы и винилпиридины. Примерами мономеров, которые содержат кватернизованную иминогруппу, являются N-алкилвинилпиридиниевые соли и N-алкил-N'-винилимидазолиновые соли, такие как хлорид или метосульфат N-метил-N'-винилимидазолия.

Предпочтительными из числа мономеров М-к являются, в частности, момеры формулы I



в которой

R<sup>1</sup> означает водород или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, в частности водород или метил,

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> независимо друг от друга означают C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, в частности метил, и

R<sup>4</sup> означает водород или C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил, в частности водород или метил,

Y представляет собой кислород, NH или NR<sup>5</sup>, где R<sup>5</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкил,

A представляет собой C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-алкилен, например 1,2-этандинил, 1,2- или 1,3-пропандиил, 1,4-бутандиил или 2-метил-1,2-пропандиил, который необязательно прерван 1, 2 или 3 не расположенными рядом атомами кислорода, и

X<sup>-</sup> представляет собой анион-эквивалент, например галогенид, такой как Cl<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 1/2 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> или CH<sub>3</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> и подобные,

и, при R<sup>4</sup>=H, свободные основания мономеров формулы I.

Примерами мономеров формулы I являются 2-(N,N-диметиламино)этилакрилат,

2-(N,N-диметиламино)этилметакрилат,

2-(N,N-диметиламино)этилакриламид,

3-(N,N-диметиламино)пропилакриламид,

3-(N,N-диметиламино)пропилметакриламид,

2-(N,N-диметиламино)этилметакриламид,

хлорид 2-(N,N,N-триметиламмоний)этилакрилата,

хлорид 2-(N,N,N-триметиламмоний)этилметакрилата,

хлорид 2-(N,N,N-триметиламмоний)этилметакриламида,

хлорид 3-(N,N,N-триметиламмоний)пропилакриламида,

хлорид 3-(N,N,N-триметиламмоний)пропилметакриламида,

хлорид 2-(N,N,N-триметиламмоний)этилакриламида, и соответствующие бисульфаты, метосульфаты, тетрафторбораты и сульфаты.

Кроме мономеров М1, и, кроме того, мономеров М-к, которые могут присутствовать при необходимости, мономеры М могут также содержать другие этиленненасыщенные мономеры М2. Мономеры М2 включают моноэтиленненасыщенные мономеры М2а, которые имеют по меньшей мере одну кислотную группу или по меньшей мере одну анионную группу, в частности, мономеры М2а, которые имеют одну сульфокислотную группу, одну фосфокислотную группу или одну или две карбоксильные кислотные группы, и соли мономеров М2а, в частности, соли со щелочным металлом, например натриевые или калиевые соли, и аммониевые соли. Мономеры М2а включают этиленненасыщенную сульфокислоту, в частности винилсульфокислоту, 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоту, 2-акрилоксиэтановую сульфокислоту и 2-метакрилоксиэтановую сульфокислоту, 3-акрилокси- и 3-метакрилоксипропансульфокислоту, винилбензолсульфокислоту и их соли, этиленненасыщенные фосфоновые кислоты, такие как винилфосфовая кислота и диметилвинилфосфонат и их соли, и α,β-этиленненасыщенные C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-моно- и C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-дикарбоновые кислоты, в частности акриловую кислоту, метакриловую кислоту, кротоновую кислоту, малеиновую кислоту, фумаровую кислоту и итаконовую кислоту. Мономеры М2а обычно составляют менее чем 10 мас.%, предпочтительно менее чем 5 мас.%, например от 0,1 до 10 мас.% и, в частности от 0,2 до 5 мас.%, исходя из общего количества мономеров М, количество мономеров М2а выбирают таким образом, что анионный заряд, вносимый мономерами М2а не превышает катионный заряд, вносимый поверхностно-активными веществами, или мономерами М-к. В частности, в предпочтительном варианте, мономеры М не содержат, или содержат менее чем 0,1 мас.% мономеров М2а;

моноэтиленненасыщенные, нейтральные мономеры М2b, которые имеют растворимость в воде, по меньшей мере 50 г/л при 25°C и, в частности, по меньшей мере 100 г/л при 25°C. Примерами являются амиды вышеприведенных этиленненасыщенных карбоновых кислот, в частности акриламид и метакри-

ламид, этиленненасыщенные нитрилы, такие как метакрилонитрил и акрилонитрил, гидроксиалкильные сложные эфиры вышеприведенных  $\alpha,\beta$ -этиленненасыщенных  $C_3$ - $C_8$  монокарбоновых кислот и  $C_4$ - $C_8$ -дикарбоновых кислот, в частности гидроксиэтилакрилат, гидроксиэтилметакрилат, 2- и 3-гидроксипропилакрилат, 2- и 3-гидроксипропилметакрилат, сложные эфиры вышеприведенных моноэтиленненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот с  $C_2$ - $C_4$ -полиалкиленгликолями, в частности, сложные эфиры этих карбоновых кислот с полиэтиленгликолем или с алкилполиэтиленгликолями, причем (алкил)полиэтиленгликольный остаток обычно имеет молекулярную массу в интервале от 100 до 3000. Мономеры M2b к тому же включают N-виниламиды алифатических  $C_1$ - $C_{10}$ -карбоновых кислоты, и N-виниллактамы, такие как N-винилформамид, N-винилацетамид, N-винилпирролидон и N-винилкапролактан. Мономеры M2b предпочтительно составляют менее 30 мас.% и, в частности менее чем 20 мас.%, например от 0,1 до 20 и, в частности, от 0,5 до 10 мас.%, исходя из общего количества мономеров M;

мономеры M2c, которые имеют две или более несопряженные этиленненасыщенные двойные связи. Они обычно составляют менее чем 5 мас.%, в частности менее чем 2 мас.%, например от 0,01 до 2 мас.% и, в частности от 0,05 до 1,5 мас.%, исходя из общего количества мономеров M. В чрезвычайно предпочтительном варианте мономеры M не содержат или содержат менее чем 0,05 мас.% мономеров M2c.

Кроме того, желательно, если полимер, содержащийся в композиции в соответствии с изобретением имеет температуру стеклования  $T_g$  по меньшей мере  $10^\circ\text{C}$ , предпочтительно по меньшей мере  $20^\circ\text{C}$ , в частности, по меньшей мере  $30^\circ\text{C}$ , и, в особенности, по меньшей мере  $50^\circ\text{C}$ . В частности, температура стеклования не превышает значение  $180^\circ\text{C}$ , и особенно предпочтительно  $130^\circ\text{C}$ . Если композиция действующего вещества в соответствии с изобретением содержит множество полимеров с разными температурами стеклования - в виде полимеров, полученных ступенчатой полимеризацией, или полимеров со структурой ядро-оболочка, в том числе многофазных полимеров со структурой ежевики, малины или со структурой в форме полумесяца, или в виде смеси различных полимеров - полимеры с температура стеклования по меньшей мере  $10^\circ\text{C}$ , предпочтительно по меньшей мере  $20^\circ\text{C}$ , в частности, по меньшей мере  $30^\circ\text{C}$  и, в особенности, по меньшей мере  $50^\circ\text{C}$  составляют по меньшей мере 40 мас.%.

Температуру стеклования  $T_g$ , в данном контексте, понимают как означающую, согласно ASTM D 3418-82, температуру средней точки, определенную при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (ср. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A 21, VCH Weinheim 1992, с. 169, и Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), сс. 125-134, см. также DIN 53765).

В этом контексте, целесообразно предварительно рассчитывать температуру стеклования  $T_g$  сополимера Р. Уравнение Фокса (Т.Г. Фокс, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] and Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, Weinheim (1980), сс. 17-18), позволяет рассчитать приблизительную температуру стеклования слабо сшитых сополимеров с высокими молекулярными массами:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

в которой  $X^1, X^2, \dots, X^n$  означают массовые доли мономеров 1, 2, ..., n и  $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$  - температуры стеклования полимеров, образованных в каждом случае только одним мономером 1, 2, ..., n, в градусах Кельвина. Вышеупомянутые полимеры известны, например, из Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) с 169 или из J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed., J. Wiley, New York 1989.

По меньшей мере одно инсектицидное действующее вещество может быть, по существу, равномерно распределено в полимерных частицах инсектицидных композиций в соответствии с изобретением. Тем не менее, полимерные частицы могут также содержать области с разными концентрациями действующего вещества. В таком случае, области с высокой концентрацией действующего вещества и области с низкой концентрацией действующего вещества могут находиться в виде системы ядро-оболочка (структуры ядро-оболочка), в виде капле- или шарообразных зон, которые отчасти проникают друг в друга (структура, схожая по форме с полумесяцем) или, при необходимости, могут быть введены в матрицу или размещены на полимерной матрице (структура, схожая по форме с ежевикой или малиной).

В предпочтительном варианте изобретения, полимерные частицы имеют области с высокими концентрациями действующего вещества и области с низкими концентрациями действующего вещества, причем первая располагается во внешней области, а последняя во внутренней области полимерных частиц. Например, области с высокой концентрацией формирует непрерывная или прерывистая оболочка, окружающая ядро с низкой концентрацией действующего вещества, или области с высокой концентрацией формируют капли или сферы, основная часть которых размещена на области ядра с низкой концентрацией или введена в поверхность этой зоны ядра.

Области с высокими концентрациями действующего вещества предпочтительно содержат по меньшей мере 60 мас.%, в частности, по меньшей мере 80 мас.% и вплоть до 100 мас.% инсектицидного действующего вещества, присутствующего в композиции, тогда как области с низкими концентрациями

действующего вещества обычно содержат не более чем 40 мас.%, обычно не более чем 20 мас.%, или не содержат действующего вещества. Массовое отношение области с высокими концентрациями действующего вещества к области с низкими концентрациями действующего вещества обычно находится в интервале значений от 1:10 до 10:1, в частности, в интервале от 4:1 до 1:4. Разница в концентрации между областями обычно составляет, по меньшей мере, 0,1 г/100 г полимера, в частности, по меньшей мере 1 г/100 г полимера, например от 0,1 до 50 г/100 г полимера, в частности, от 1 до 20 г/100 г полимера.

Полимерные компоненты в областях с высокой и низкой концентрацией действующего вещества, соответственно, могут быть идентичными или разными и желательнo отличаются, по меньшей мере, типом мономеров M1. В соответствии с первым предпочтительным вариантом изобретения, мономеры M1, которые формируют области с высокими концентрациями действующего вещества, выбраны из числа C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилметакрилатов и смесей, по меньшей мере 60 мас.%, в частности, по меньшей мере 80 мас.% C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилметакрилатов с вплоть до 40 мас.%, в частности, вплоть до 20 мас.%, мономеров M1 отличных от них, тогда как мономеры M1, которые формируют области с низкими концентрациями действующего вещества, выбраны из числа винил-ароматических мономеров и смесей, по меньшей мере, 60 мас.%, в частности, по меньшей мере, 80 мас.%, винил-ароматических мономеров с вплоть до 40 мас.%, в частности, вплоть до 20 мас.%, мономеров M1, которые отличны от них. В соответствии с другим предпочтительным вариантом изобретения, мономеры M1, которые формируют области с низкими концентрациями действующего вещества, выбраны из числа C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилметакрилатов и смесей по меньшей мере 60 мас.%, в частности, по меньшей мере 80 мас.%, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилметакрилатов с вплоть до 40 мас.%, в частности вплоть до 20 мас.%, мономеров M1, отличных от них, тогда как мономеры M1, которые формируют области с высокими концентрациями действующего вещества, выбраны из числа винил-ароматических мономеров и смесей по меньшей мере 60 мас.%, в частности по меньшей мере 80 мас.%, винил-ароматических мономеров с вплоть до 40 мас.%, в частности, вплоть до 20 мас.%, мономеров M1, которые отличны от них. В соответствии с третьим предпочтительным вариантом изобретения, мономеры M1, которые формируют области с низкими концентрациями действующего вещества, выбраны из числа C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилметакрилатов и смесей, по меньшей мере 90 мас.%, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилметакрилатов с вплоть до 10 мас.% мономеров M1, отличных от них, тогда как мономеры M1, которые формируют области с высокими концентрациями действующего вещества, выбраны из числа смесей от 20 до 85 мас.%, в частности, от 50 до 80 мас.% C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилметакрилатов с от 15 до 80 мас.%, в частности от 20 до 50 мас.%, мономеров M1, которые отличны от них, в частности винил-ароматических мономеров. В этих вариантах метилметакрилат является предпочтительным C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкилметакрилатом. В этих вариантах стирол является предпочтительным винил-ароматическим мономером. Кроме того, предпочтительно мономеры, которые формируют области с высокой концентрацией действующего вещества, содержатся в преобладающих количествах, в частности, по меньшей мере составляют 80 мас.%. В этом контексте, все данные, выраженные в мас.% относятся в каждом случае к мономерам M1, которые формируют соответствующие области. Кроме того, желательнo, когда мономеры, которые формируют области высокой концентрации действующего вещества, содержат большую часть, в частности, по меньшей мере 80 мас.%, или все количество мономеров M-к, применяющихся при полимеризации. Соответственно, процентное содержание мономеров M-к, исходя из массы мономеров, которые формируют области высокой концентрации действующего вещества, предпочтительно находится в интервале от 0,5 до 40 мас.%, в частности, в интервале от 1 до 20 мас.%. Кроме того, предпочтительно, когда мономеры, которые формируют области низкой концентрации действующего вещества, содержат по меньшей мере один сшивающийся мономер, например мономер M2с. Соответственно, процентное содержание мономеров M2с, исходя из массы мономеров, которые формируют области низкой концентрации действующего вещества, предпочтительно находится в интервале от 0,01 до 4 мас.%, в частности, в интервале от 0,05 до 2 мас.%.

Композиции в соответствии с изобретением содержат одно или несколько инсектицидных действующих веществ с низкой растворимостью в воде, как правило, не более чем 5 г/л, предпочтительно не более чем 3 г/л и, в частности, не более чем 1 г/л, например, от 0,001 до 1 г/л или от 0,002 до 0,5 г/л при 25°C и 1013 мбар. Обычно они имеют вид органических веществ, в частности, соединений с определенным составом, то есть определенной эмпирической формулой, или смесей соединений с определенным составом. Как правило, они имеют вид веществ с низкой молекулярной массой, не более чем 500 дальтон. Обычно, инсектицидные действующие вещества являются растворимыми в мономерах M, в, по меньшей мере, применяемых количествах, вплоть до температуры полимеризации. Как правило, растворимость действующих веществ в мономерах M, составляющая 1 г/л при 25°C и 1013 мбар является наиболее подходящей. Примерами пригодных инсектицидных ингредиентов являются соединения, перечисленные в Справочнике общих названий пестицидов (Compendium of Pesticide Common Names): <http://www.hclrss.demon.co.uk/class-insecticides.html> (Алфавитный указатель общих названий) как инсектициды. Такими ингредиентами являются, например,

органотиофосфаты, такие как ацефат, азетифос, азинфос-метил, хлорпирифос, хлорпирифос-метил, хлорфенвинфос, диазинон, дихлорвос, дикротофос, диметоат, дисульфотон, этион, фенитротрион, фентион, изоксатион, малатион, метамитофос, метидаатион, метилпаратион, мевинфос, монокротофос, оксидеметонметил, параоксон, паратион, фентоат, фосалон, фосмет, фосфамидон, форат, фоксим, пири-

мифосметил, профенофос, протиофос, сульпрофос, тербуфос, тризофос, трихлорфон;

карбаматы, такие как аланикарб, бенфуракарб, бендиоакарб, карбарил, карбосульфам, феноксикарб, фуратиокарб, индоксакарб, метиокарб, метомил, оксамил, примикарб, пропоксур, тиодикарб, триазамат;

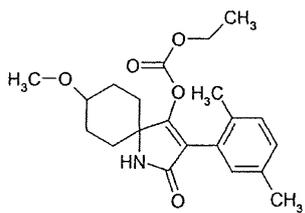
пиретроиды, такие как алетрин, бифентрин, цифлутрин, ципфенотрин, циперметрин и альфа-, бета-, тета- и зета-изомеры, дельтаметрин, эсфенвалерат, этофенпрокс, фенпропетрин, фенвалерат, цигалотрин, лямбда-цигалотрин, имипротрин, перметрин, пралетрин, пиретрин I, пиретрин II, силафлуофен, тау-флувалинат, тефлутрин, тетраметрин, тралометрин, трансфлутрин, зета-циперметрин;

регуляторы роста членистоногих, такие как а) ингибиторы синтеза хитина, например бензоилмочевины, такие как хлорфлуазурон, циромасин, дифлубензурон, флуциклоксурон, флуфеноксурон, гексафлумурон, луфенурон, новалурон, тефлубензурон, трифлумурон; бупрофезин, диофенолан, гекситриазокс, этоксазол, клофентазин; б) антагонисты экдизона, такие как галофенозид, метоксифенозид, тебуфенозид; в) ювеноиды, такие как пирипроксифен, метропрен, феноксикарб; г) ингибиторы биосинтеза липидов, такие как спироциклофен, спиромезифен и спиротетрамат;

неоникотиноиды, такие как флониамид, клотианидин, динотефуран, имидаклоприд, тиаметоксам, нитенпирам, нитиазин, ацетамиприд, тиаклоприд;

пиразольные инсектициды (ГАМК антагонисты), такие как ацетопрол, этипрол, фипрониол, пирипрол, пирафлупрол, тебуфенпирад, толфенпирад и ванилипрол.

А так же абамектин, ацеквиноцил, амидразон, амидофлумат, амитраз, азадирактин, бифеназат, картап, хлорфенапир, хлордимеформ, циромазин, диафентиурон, диофенолан, эмаектин, эндосульфам, феназаквин, форметанат, форметанат-гидрохлорид, гидраметилнон, индоксакарб, метафлумизон (= 4-((2Z)-2-([4-(трифторметокси)анилино]карбонил)гидразоно)-2-[3-(трифторометил)фенил]этил}бензонитрил), пиридабен, пиметрозин, спиносад, тебуфенпирад, флупиразафос, флониамид, флуфенерим, флубендиамид, бистрифлурон, NC512, бенклотиаз, цифлуметофен, мибермектин, циклометофен, лепимектин, профлутрин, димефлутрин, N-этил-2,2-дихлоро-1-метилциклопропанкарбоксамид-2-(2,6-дихлор- $\alpha,\alpha,\alpha$ -трифторо-*p*-толил)гидразон, N-этил-2,2-диметилпропионамид-2-(2,6-дихлор-4-трифторометилфенил)гидразон, тиоциклам, пиридалил и описанное в WO 98/05638 соединение формулы



Из числа перечисленного, предпочтительными инсектицидами являются те, которые эффективны в отношении дереворазрушающих насекомых, в частности, в отношении дереворазрушающих жуков, термитов (Isoptera) и муравьев (Formicidae), и, в частности, в отношении следующих дереворазрушающих насекомых:

Отряд Coleoptera (жуки):

Cerambycidae, такие как *Hylotrupes bajulus*, *Callidium violaceum*;

Lyctidae, такие как *Lyctus linearis*, *Lyctus brunneus*;

Bostrichidae, такие как *Dinoderus minutus*;

Anobiidae, такие как *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosum*;

Lymexylidae, такие как *Lymexylon navale*;

Platypodidae, такие как *Platypus cylindrus*;

Oedemeridae, такие как *Nacerda melanura*. Отряд Hymenoptera (перепончатокрылые):

Formicidae, такие как *Camponotus abdominalis*, *Lasius flavus*, *Lasius brunneus*, *Lasius fuliginosus*.

Отряд Isoptera (термиты):

Calotermitidae, такие как *Calotermes flavicollis*, *Cryptotermes brevis*;

Hodotermitidae, такие как *Zootermopsis angusticollis*, *Zootermopsis nevadensis*;

Rhinotermitidae, такие как *Reticulitermes flavipes*, *Reticulitermes lucifugus*, *Coptotermes formosanus*, *Coptotermes acinaciformis*;

Mastotermitidae wie *Mastotermes darwiniensis*.

Они включают, в частности инсектицидные действующие вещества из классов пиретроидов, карбаматов, органотиофосфатов, регуляторов роста членистоногих, таких как ингибиторы биосинтеза хитина, антагонисты экдизона, ювеноиды, ингибиторы биосинтеза липидов, неоникотиноиды, пиразольные инсектициды и хлорфенапир.

Чрезвычайно предпочтительными являются инсектицидные действующие вещества, упомянутые в Biocidal Products Directive of the European Union (COMMISSION REGULATION (EC) No. 2032/2003 of November 4, 2003) в классах 08 (консерванты для древесины) и 18 (инсектициды, акарициды и вещества для борьбы с другими членистоногими).

Инсектицидное действующее вещество обычно присутствует в композиции действующего веществ-

ва в соответствии с изобретением в количестве от 0,1 до 50 мас.%, предпочтительно в количестве от 0,2 до 30 мас.% и, в частности, в количестве от 0,5 до 20 мас.%, исходя из мономеров М, формирующих полимер.

В принципе, полимерные частицы содержащиеся в композиции в соответствии с изобретением могут содержать дополнительные действующие вещества, в дополнение к, по меньшей мере, одному инсектицидному действующему веществу. В частности, полимерные частицы содержат инсектицидное действующее вещество в качестве единственного действующего вещества. В одном из примеров осуществления изобретения, количество фунгицидных действующих веществ составляет <1 мас.%, исходя из инсектицидных действующего вещества, содержащегося в полимерных частицах, или < 0,1 мас.%, исходя из общего количества полимера и действующего вещества.

На общее количество действующего вещества в полимере в композиции в соответствии с изобретением, предпочтительно приходится от 0,2 до 50 мас.%, в частности, от 0,5 до 30 мас.% и особенно предпочтительно от 1 до 20 мас.%, исходя из полимера, или из мономеров М, формирующих полимер.

Для обеспечения устойчивости полимерных частиц в водной среде, водные композиции в соответствии с изобретением обычно содержат поверхностно-активные вещества. Они включают не только защитные коллоиды, но также эмульгаторы с низкой молекулярной массой, последние, в отличие от защитных коллоидов, обычно имеют молекулярную массу менее чем 2000 г/моль, в частности, менее чем 1000 г/моль (средняя масса). Защитные коллоиды и эмульгаторы могут быть как катионного, анионного, нейтрального, так и цвиттер-ионного типа.

Катионные поверхностно-активные вещества могут иметь вид катионных эмульгаторов, но также катионных защитных коллоидов, которые отличаются от эмульгаторов в основном более высокой молекулярной массой, которая, как правило, составляет по меньшей мере 1000 Да и, в частности, находится в интервале от 1000 до 50000 Да (среднечисловая).

Катионные эмульгаторы обычно представляют собой соединения, которые имеют по меньшей мере один длинноцепной углеводородный радикал с обычно от 6 до 30 атомами С, в частности от 8 до 22 атомами С, и по меньшей мере один протонированный или, в частности, кватернизированный атом азота, например в форме аммониевой, пиридиниевой или имидазолиевой группы. Кроме того, катионные эмульгаторы могут также иметь олигоэфирные группы, в частности олигоэтиленоксидные группы (степень этоксилирования обычно от 2 до 40).

Примеры катионных эмульгаторов включают четверичные аммониевые соли, например соли триметил- и триэтил-С<sub>6</sub>-С<sub>30</sub>-алкиламмония, такие как соли кокотриметиламмония, соли триметилцетиламмония, соли диметил- и диэтил-ди-С<sub>4</sub>-С<sub>20</sub>-алкиламмония, такие как соли дидецилдиметиламмония и соли дикокодиметиламмония, соли метил- и этил-три-С<sub>4</sub>-С<sub>20</sub>-алкиламмония, такие как соли метилтриоктилламмония, соли С<sub>1</sub>-С<sub>20</sub>-алкил-ди-С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>-алкилбензиламмония, такие как соли триэтилбензиламмония и соли кокобензилдиметиламмония, этоксилированные и кватернизированные С<sub>6</sub>-С<sub>30</sub>-алкиламины (степень этоксилирования обычно от 2 до 49), например, продукты кватернизации этоксилированного олеиламина со степенью этоксилирования от 2 до 20, в частности от 4 до 8, соли метил- и этил-ди-С<sub>4</sub>-С<sub>20</sub>-алкилполи(оксиэтил)аммония, например, соли дидецилметилполи(оксиэтил)аммония, соли N-С<sub>6</sub>-С<sub>20</sub>-алкилпиридиния, например соли N-лаурилпиридиния, соли N-метил- и N-этил-N-С<sub>6</sub>-С<sub>20</sub>-алкилморфолина, и соли N-метил- и N-этил-N'-С<sub>6</sub>-С<sub>20</sub>-алкилимидазолия, в частности галогениды, бораты, карбонаты, формиаты, ацетаты, пропионаты, бикарбонаты, сульфаты и метилсульфаты.

Катионные защитные коллоиды обычно имеют вид гомо- и сополимеров этиленненасыщенных мономеров, которые включают введенный в полимер по меньшей мере один вышеприведенный мономер М-к в количестве по меньшей мере 20 мас.%, в частности, по меньшей мере 30 мас.%, исходя из общей массы мономеров, которые составляют катионный защитный коллоид. К тому же, защитные коллоиды могут содержать введенные в полимер нейтральные сомомеры. В сополимерах, которые пригодны в качестве защитных коллоидов, на долю нейтральных сомономеров обычно приходится от 5 до 80 мас.%, в частности от 10 до 70 мас.%, исходя из общего количества мономеров, которые составляют катионные защитные коллоиды. Пригодными сомономерами являются, в частности, нейтральные моноэтиленненасыщенные мономеры, которые способны смешиваться с водой. Они включают N-виниллактамы, например N-винилпирролидон, N-винилкапролактан, N-виниламиды алифатических С<sub>1</sub>-С<sub>10</sub>-карбоновых кислот, такие как N-винилформамид, N-винилацетамид, N-винилпропионамид, N-винил-М-метилацетамид и подобные, амиды моноэтиленненасыщенных монокарбоновых кислот, имеющих, как правило, от 3 до 5 С атомов, такие как акриламид, метакриламид, гидроксилалкиловые сложные эфиры моноэтиленненасыщенных монокарбоновых кислот, имеющих, как правило, от 3 до 5 С атомов, например сложные эфиры акриловой кислоты или метакриловой кислоты, такие как гидроксиэтилакрилат, гидроксиэтилметакрилат, гидроксипропилакрилат, гидроксипропилметакрилат, гидроксibuтилакрилат и гидроксibuтилметакрилат, к тому же сложные эфиры моноэтиленненасыщенных монокарбоновых кислот, имеющих, как правило, от 3 до 5 С атомов, например сложные эфиры акриловой кислоты или метакриловой кислоты с олигоэтиленоксидом или моноалкилолигоэтиленоксидом. Кроме смешиваемых с водой нейтральных мономеров, пригодны также моноэтиленненасыщенные сомомеры, которые неспособны смешиваться с

водой. Они включают, в частности, винилароматические мономеры, такие как стирол,  $\alpha$ -метилстирол, трет-бутилстирол и винилтолуол, сложные эфиры  $\alpha,\beta$ -моноэтиленненасыщенных моно- и дикарбоновых кислот, имеющих от 3 до 8 и, в частности 3 или 4 С атома с  $C_1$ - $C_{10}$ -алканолами или с  $C_5$ - $C_8$ -циклоалканолами, в частности, сложные эфиры акриловой кислоты, метакриловой кислоты, кротоновой кислоты, сложные диэфиры малеиновой кислоты, фумаровой кислоты и итаконовой кислоты, и особенно предпочтительно сложные эфиры акриловой кислоты с  $C_2$ - $C_{10}$ -алканолами (=  $C_2$ - $C_{10}$ -алкилакрилаты), такие как этилакрилат, н-бутилакрилат, изобутилакрилат, трет-бутилакрилат, н-гексилакрилат, 2-этилгексилакрилат и 3-пропилгептилакрилат, и сложные эфиры метакриловой кислоты с  $C_2$ - $C_{10}$ -алканолами, такие как этилметакрилат, н-бутил метакрилат, изобутил метакрилат, трет-бутилметакрилат, н-гексилметакрилат и подобные; виниловые и аллиловые сложные эфиры алифатических карбоновых кислот, имеющих от 3 до 10 атомов углерода, например винилпропионат, и виниловые сложные эфиры кислот Versatic® (винилверсатат), сопряженные диолефины, такие как бутадиен и изопрен, и  $C_2$ - $C_{12}$ -олефины, такие как этилен, пропилен, 1-бутен, н-гексен и диизобутен.

Предпочтительными защитными коллоидами являются

гомополимеры солей N-винил-N-метилимидазолиния или солей N-алкилвинилпиридиния или мономеров формулы I, сополимеры этих мономеров,

сополимеры солей N-винил-N-метилимидазолиния, солей N-алкилвинилпиридиния или мономеров формулы I с вышеприведенными смешивающимися с водой сомономерами, где на долю смешивающихся с водой сомономеров обычно приходится от 5 до 80 мас.%, в частности от 10 до 70 мас.%, исходя из общего количества мономеров, которые составляют катионный защитный коллоид, и

сополимеры, которые составлены из от 30 до 95 мас.%, в частности от 50 до 90 мас.%, по меньшей мере одного мономера M-k, выбранного из числа солей N-винил-N-метилимидазолиния, солей N-алкилвинилпиридиния и мономера формула I, и по меньшей мере одного сомономера, который не смешивается с водой, где количество таких сомономеров обычно составляет от 5 до 70 мас.%, в частности от 10 до 50 мас.%, исходя из общего количества мономеров, составляющих катионные защитные коллоиды, терполимеры, которые составлены из от 20 до 90 мас.%, в частности от 30 до 90 мас.%, по меньшей мере одного мономера M-k, выбранного из числа солей N-винил-N-метилимидазолиния, солей N-алкилвинилпиридиния и мономеров формулы I, и от 5 до 60%, в частности от 5 до 40 мас.%, по меньшей мере одного сомономера, который не смешивается с водой, и от 5 до 75 мас.%, в частности от 5 до 65 мас.%, по меньшей мере, одного сомономера, который смешивается с водой.

Такие защитные коллоиды известны и доступны для приобретения, например под торговыми марками Luviquat и Sokalan (BASF Aktiengesellschaft).

Также пригодными катионными защитными коллоидами являются полиэтиленимины и их кватернизированные продукты, и поливиниламины, получаемые путем гидролиза гомо- и сополимеров N-винилформамида, и их кватернизированные продукты. Такие защитные коллоиды также известны и доступны для приобретения, например под торговыми марками Lupasol, Hydragen и Sokalan (BASF Aktiengesellschaft).

Примерами анионных поверхностно-активных веществ являются анионные эмульгаторы, такие как алкилфенилсульфонаты, фенилсульфонаты, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, алкиловые эфиры сульфатов, алкилфенольные эфиры сульфатов, алкилполигликолевые эфиры фосфатов, алкилдифениловые сульфонаты простых эфиров, полиарилфениловые эфиры фосфатов, алкилсульфосукцинаты, олефинсульфонаты, парафинсульфонаты, нефтяные сульфонаты, тауриды, саркозиды, жирные кислоты, алкилнафталинсульфонокислоты, нафталинсульфонокислоты, в том числе их соли с щелочными металлами, щелочно-земельными металлами, аммониевые и аминные соли.

Примерами анионных защитных коллоидов являются лигнинсульфонокислоты, конденсаты сульфированных нафталинов с формальдегидом или с формальдегидом и фенолом и, при необходимости, мочевиной, и конденсаты фенилсульфонокислоты, формальдегида и мочевины, лигнин-сульфитный отработанный щелок и лигнинсульфонаты, и поликарбоксилаты, такие как полиакрилаты, малеиновый ангидрид/олефиновые сополимеры (например, Sokalan CP9, BASF), и соли вышеприведенных защитных коллоидов с щелочными, щелочноземельными металлами, аммониевые и аминные соли.

Примерами неионных эмульгаторов являются алкоксилаты алкилфенолов, алкоксилаты спиртов, алкоксилаты амина жирного ряда, сложные эфиры полиоксиэтиленглицерина и жирной кислоты, алкоксилаты касторового масла, алкоксилаты жирной кислоты, алкоксилаты амидов жирных кислот, полидиэтаноламиды жирной кислоты, этоксилаты ланолина, сложные эфиры полигликоля и жирной кислоты, изотридециловый спирт, амиды жирных кислот, метилцеллюлоза, сложные эфиры жирных кислот, силиконовые масла, алкилполигликозиды и сложные эфиры глицерина и жирной кислоты.

Примерами неионных защитных коллоидов являются полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль, полиэтиленгликоль/полипропиленгликолевые блоксополимеры, алкилполиэтиленгликолевые эфиры, алкилполипропиленгликолевые эфиры, блоксополимеры полиэтиленгликоль/полипропиленгликолевых эфиров, и их смеси.

В предпочтительном варианте изобретения композиция в соответствии с изобретением содержит по

меньшей мере одно катионное поверхностно-активное вещество, в частности катионный эмульгатор.

В другом предпочтительном варианте изобретения композиция в соответствии с изобретением содержит по меньшей мере одно катионное поверхностно-активное вещество, в частности, катионный эмульгатор, и по меньшей мере одно неионное поверхностно-активное вещество.

Общее количество поверхностно-активного вещества обычно находится в интервале от 0,2 до 30 мас.%, в частности, в интервале от 0,3 до 20 мас.%, и особенно предпочтительно от 0,5 до 10 мас.%, исходя из мономеров М. При необходимости, катионные поверхностно-активные вещества О<sub>к</sub> обычно применяются в количествах от 0,2 до 12 мас.%, в частности, в количествах от 0,5 до 8 мас.%, исходя из общего количества полимеризуемых мономеров М. Содержание катионных эмульгаторов, в случае их применения, обычно составляет от 0,5 до 12 мас.%, а катионных защитных коллоидов - от 0,1 до 6 мас.%, в каждом случае исходя из общего количества мономеров М. При необходимости, количество неионного поверхностно-активного вещества находится предпочтительно в интервале от 0,2 до 12 мас.%, в частности от 0,5 до 10 мас.%, исходя из общего количества мономеров М, которые составляют полимер.

Получение водной композиции в соответствии с изобретением включает радикальную полимеризацию в водной фазе мономерной композиции этиленненасыщенных мономеров М, где этиленненасыщенные мономеры М содержат по меньшей мере одно инсектицидное действующее вещество в растворенном виде. Во время радикальной полимеризации в водной фазе, мономеры полимеризуются в виде эмульсии мономеров М типа «масло в воде», где капли эмульсии мономера содержат по меньшей мере одно инсектицидное действующее вещество. В данном случае полимеризацию проводят аналогично проведению традиционной эмульсионной полимеризации, с отличием, что полимеризуемая эмульсия мономера содержит инсектицидное действующее вещество, растворенное в каплях мономера.

Эмульсию/раствор действующего вещества в мономере можно получать *in situ* путем прибавления раствора действующего вещества к мономерам М, полимеризуемым в полимеризаторе, находящемся при условиях полимеризации. Предпочтительно, тем не менее, действующее вещество растворять в мономерах М и получающийся раствор мономера превращать в водную эмульсию мономера перед заключительным введением эмульсии мономера/действующее вещество в реакцию полимеризации.

Пригодными поверхностно-активными веществами являются эмульгаторы и защитные коллоиды, которые обычно используются для эмульсионной полимеризации и которые уже упомянуты выше как компоненты препаратов действующего вещества в соответствии с изобретением. Количества поверхностно-активных веществ, обычно используемые при эмульсионной полимеризации, обычно находятся в вышеуказанных границах, так что все количество или часть поверхностно-активных веществ содержится в композиции в соответствии с изобретением, получаемой путем эмульсионной полимеризации. Тем не менее, также возможно использование только части, например от 10 до 90 мас.%, в частности от 20 до 80 мас.%, поверхностно-активных веществ, содержащихся в композиции в соответствии с изобретением при проведении эмульсионной полимеризации, и добавление остатка поверхностно-активного вещества после проведения эмульсионной полимеризации, перед или после какого-либо дезодорирования, которое проводится при необходимости (после омыления).

Для обеспечения катионного поверхностного заряда, оказалось полезным проводить эмульсионную полимеризацию мономеров М в присутствии катионного поверхностно-активного вещества. Соответственно, в предпочтительном варианте изобретения, композиция действующего вещества в соответствии с изобретением готовится путем введения мономерной композиции в радикальную полимеризацию в водной фазе в присутствии катионного поверхностно-активного вещества, в частности в присутствии катионного эмульгатора. Катионное поверхностно-активное вещество применяется при эмульсионной полимеризации, в частности, когда мономеры М не содержат мономера М-к. Тем не менее, также оказалось полезным проводить эмульсионную полимеризацию в присутствии катионного поверхностно-активного вещества О-к, когда мономеры М содержат мономер М-к.

При необходимости, катионные поверхностно-активные вещества О-к обычно применяются в количествах от 0,2 до 12 мас.%, в частности, в количествах от 0,5 до 8 мас.%, исходя из общего количества полимеризуемых мономеров М. В случае применения катионных эмульгаторов, их количество составляет обычно от 0,5 до 12 мас.%, а в случае применения катионных защитных коллоидов - от 0,1 до 6 мас.%, в каждом случае исходя из общего количества мономеров М.

Может быть предпочтительным проводить эмульсионную полимеризацию в присутствии, по меньшей мере, одного неионного поверхностно-активного вещества, в частности, в комбинации с катионным поверхностно-активным веществом. Пригодными неионными поверхностно-активными веществами являются неионные поверхностно-активные соединения, упомянутые выше.

Количество неионного поверхностно-активного вещества, применяемого при эмульсионной полимеризации, обычно находится в интервале от 0,1 до 20 мас.%, в частности, в интервале от 0,2 до 17 мас.%, исходя из общего количества полимеризуемых мономеров М.

Общее количество поверхностно-активного вещества, применяемого при эмульсионной полимеризации, обычно находится в интервале от 0,2 до 30 мас.%, в частности, в интервале от 0,5 до 20 мас.%, исходя из общего количества полимеризуемых мономеров М.

Как правило, реакцию полимеризации проводят путем так называемого способа с подачей мономе-

ра, то есть большую часть, предпочтительно по меньшей мере 70% и, в частности, по меньшей мере 90% раствора действующего вещества в мономерах М, или большую часть, предпочтительно по меньшей мере 70% и, в частности по меньшей мере 90% эмульсии мономер/действующее вещество, вводят в полимеризатор в ходе реакции полимеризации. Предпочтительно раствор или эмульсию мономер/действующее вещество прибавляют на протяжении периода по меньшей мере 0,5 ч, предпочтительно по меньшей мере 1 ч, например от 1 до 10 ч и, в частности, от 2 до 5 ч. Раствор или эмульсия мономер/действующее вещество может прибавляться с постоянной или переменной скоростью, например, на определенном промежутке с постоянной скоростью или с переменной скоростью, или постоянно с переменной скоростью. В течение добавления, композиция раствора или эмульсии мономер/действующее вещество может оставаться постоянной или изменяться, причем возможно изменять как состав мономерной композиции, так и природу действующего вещества или концентрацию действующего вещества.

В предпочтительном варианте изобретения мономерные композиции модифицируют во время прибавления мономера таким образом, что в полимерных частицах образуются области полимера с разными температурами стеклования. Это достигается путем так называемой ступенчатой полимеризации. С этой целью, на первой ступени иницируют полимеризацию первого раствора или эмульсии мономер/действующего вещества, чья мономерная композиция соответствует температуре стеклования  $T_G^1$ , и затем прибавляют другой раствор или эмульсию мономера/действующего вещества, чья мономерная композиция соответствует температуре стеклования  $T_G^2$  (стадия 2) и далее, при необходимости, последовательно прибавляют один или несколько других растворов или эмульсий мономер/действующего вещества, чьи мономерные композиции соответствуют в каждом случае температуре стеклования  $T_G^N$ , где n означает рассматриваемую стадию. Предпочтительно, соответствующая температура стеклования полимеров, полученных в поочередных стадиях полимеризации отличается, по меньшей мере, на 10 К, в частности, по меньшей мере, на 20 К и особенно предпочтительно, по меньшей мере, на 30 К, например, на 30 К - 200 К, в частности, на 40 К - 160 К. Как правило, количество полимеризованного мономера, исходя из его первоначального количества, составляет по меньшей мере 5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 10 мас.%, например от 5 до 95 мас.%, в частности, от 10 до 90 мас.%, в случае 2-ступенчатой полимеризации, и от 5 до 90%, или от 5 до 85 мас.%, в частности, от 10 до 80 мас.%, в случае три- или многоступенчатой полимеризации.

Получение водных композиций действующего вещества в соответствии с изобретением, в которых полимерные частицы имеют области с высокими концентрациями действующего вещества и области с низкими концентрациями действующего вещества, может быть осуществлено аналогично получению известных многофазных эмульсий полимеров путем многоступенчатой эмульсионной полимеризации, с отличием, что мономеры, которые формируют области с высоким содержанием действующего вещества (мономеры  $M_a$ ), имеют более высокую концентрацию действующего вещества, чем мономеры, которые формируют области с низкими концентрациями действующего вещества (мономеры  $M_b$ ). Обычно мономеры  $M_a$  содержат по меньшей мере 70 мас.% и предпочтительно по меньшей мере 80 мас.% или все количество инсектицидного действующего вещества, присутствующего в композиции в растворенном виде. Соответственно, мономеры  $M_b$  содержат оставшееся количество инсектицидного действующего вещества, то есть, не более чем 30 мас.%, в частности, не более чем 20 мас.%, или не содержат инсектицидное действующее вещество.

Многофазовые эмульсии полимеров и способа их получения известны в принципе из известного уровня техники, например из "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers" (M.S. El-Asser et al., Editor), Wiley, Chichester 1997, Chapter 9, с. 293-326 и указанных там ссылочных материалов; Y.C. Chen et al, J. Appl. Polym. Sci. 41 (1991), с. 1049; I. Cho et al. J. Appl. Polym. Sci. 30 (1985), с. 1903; D.R. Stuterman et al, Ind, Eng. Prod. Res. Dev. 23 (1985), с. 404; S. Lee et al., Polym. Chem 30 (1992), с. 2211; Y.C. Chen et al., Macromolecules 24 (1991) 3779, C.L. Winzor et al., Polymer 18 (1992) с. 3797. Как правило, они готовятся путем последовательной эмульсионной полимеризации по меньшей мере одной первой мономерной эмульсии, которая образует первую мономерную фазу, и по меньшей мере одной другой мономерной эмульсии, которая образует по меньшей мере одну следующую полимерную фазу, что позволяет контролировать структуру полимерных частиц, и, следовательно, также и относительное расположение полимерных фаз в полимерных частицах - путем выбора порядка, в котором полимеризуют мономерные эмульсии, также как и путем подбора конкретной мономерной композиции и условий полимеризации.

Последовательность полимеризации мономеров  $M_a$  и  $M_b$  играет незначительную роль, так как разделение фаз на наружную и внутреннюю фазу обычно зависит от определенных характеристик мономерной композиции, а не от последовательности полимеризации. Тем не менее, обычно придерживаются последовательности, в которой мономеры  $M_b$  полимеризуются первыми и затем полимеризуются мономеры  $M_a$ , чтобы получить полимерные частицы с наружными областями с высокими концентрациями действующего вещества и внутренними областями с низкими концентрациями действующего вещества.

Как правило, полимеризацию мономеров  $M_a$  и  $M_b$  ведут путем так называемого способа с подачей мономера, то есть большую часть, предпочтительно по меньшей мере 70% и, в частности, по меньшей мере 90% раствора действующего веществ в мономерах  $M_a$ , или большую часть, предпочтительно по меньшей мере 70%) и, в частности по меньшей мере 90% эмульсии мономер/действующее вещество по-

дают в полимеризатор в ходе реакции полимеризации. Прибавление раствора или эмульсии мономер/действующее вещество, предпочтительно осуществляется в промежутке по меньшей мере 0,5 ч, предпочтительно по меньшей мере 1 ч, например 1-10 ч и, в частности, от 2 до 5 ч. Прибавление раствора или эмульсии мономер/действующее вещество можно осуществляется при постоянной или переменной скорости подачи, например, в определенные интервалы с постоянной скоростью подачи или с переменной скоростью подачи или постоянно с переменной скоростью подачи. Композиция раствора или эмульсии мономер/действующее вещество может оставаться постоянной в течение прибавления или может изменяться, причем возможно изменять как состав мономерной композиции, так и природу действующего вещества или концентрацию действующего вещества.

Для характеристик препаратов композиций действующего вещества в соответствии с изобретением и для характеристик композиции действующего вещества, оказалось предпочтительным проводить эмульсионную полимеризацию в присутствии затравочного полимера (затравочный латекс).

Используют высокодисперсный полимерный латекс со средним размером частиц обычно не более чем 100 нм, в частности, не более чем 80 нм и особенно предпочтительно не более чем 50 нм. Мономеры, которые входят в состав затравочного латекса, предпочтительно выбраны, по меньшей мере, на 90 мас.%, в частности, по меньшей мере, на 95 мас.% и обычно более чем на 99 мас.% из числа мономеров M1, но также возможно, чтобы затравочный латекс, в целях стабилизации, содержал небольшие количества, например, от 0.1 до 10 мас.%, в частности, от 0.1 до 5 мас.%, и, в особенности, от 0,1 до 1 мас.% отличных от M2 мономеров, например мономеров M2a. Зачастую, затравочный латекс имеет температуру стеклования по меньшей мере 10, в частности, по меньшей мере 50 и обычно по меньшей мере 80°C. Количество затравочного латекса обычно составляет от 0.01 до 5 мас.%, в частности от 0.1 до 4 мас.%, исходя из количества полимеризуемых мономеров M1. Предпочтительно, большая часть, и, в частности, весь затравочный латекс вносится в реакционный сосуд перед началом реакции полимеризации. Затравочный латекс может также быть получен *in situ* в полимеризаторе путем радикальной эмульсионной полимеризации мономеров, формирующих затравочный латекс. Мономеры, формирующие затравочный латекс, выбирают из числа вышеприведенных мономеров M1 и M2 и, в частности, по меньшей мере на 90 мас.% - из числа мономеров M1. Необходимый размер частиц затравочного латекса можно задавать известным способом, путем подбора отношения мономер/эмульгатор.

Веществами, пригодными для инициирования эмульсионной полимеризации в соответствии с изобретением, являются обычно применяемые инициаторы полимеризации, пригодные для эмульсионной полимеризации и запускающие радикальную полимеризацию мономеров M. Они включают азосоединения, такие как 2,2'-азобис-изобутиронитрил, 2,2'-азобис(2-метилбутиронитрил), 2,2'-азобис[2-метил-N-(2-гидроксиэтил)пропионамид], 1,1'-азобис(1-циклогексанкарбонитрил), 2,2'-азобис(2,4-диметилвалеронитрил), дигидрохлорид 2,2'-азобис(N,N'-диметиленизобутироамидина), и дигидрохлорид 2,2'-азобис(2-амидинопропана), органические или неорганические пероксиды, такие как пероксид диацетила, пероксид ди-трет-бутила, пероксид диамила, пероксид диоктаноила, пероксид дидеканоила, пероксид дилауроила, пероксид дибензоила, пероксид бис(о-голила), пероксид сукцинила, трет-бутилперацетат, трет-бутилпермалеат, трет-бутилперизобутират, трет-бутилперпивалат, трет-бутилпероктоат, трет-бутилпернеодеканоат, трет-бутилпербензоат, пероксид трет-бутила, гидропероксид трет-бутила, гидропероксид кумола, трет-бутилперокси-2-этилгексаноат и диизопропилпероксидикарбамат; соли пероксодисерной кислоты и окислительно-восстановительные иницирующие системы.

Предпочтительны для использования водорастворимые инициаторы, например катионные азосоединения, такие как азобис(диметиламинопропан), соли пероксодисерной кислоты, в частности натриевые, калиевые или аммониевые соли, или окислительно-восстановительные иницирующие системы, которые содержат, как окислитель, соль пероксодисерной кислоты, пероксид водорода или органический пероксид, такой как гидропероксид трет-бутила. В качестве восстановителя они предпочтительно содержат соединение серы, которое выбрано, в частности, из числа бисульфита натрия, гидроксиметансульфината натрия и бисульфитных аддуктов с ацетоном. Далее, пригодными восстановителями являются фосфоросодержащие соединения, такие как фосфористая кислота, гипофосфиты и фосфинаты, а также гидразин или гидразингидрат, и аскорбиновая кислота. Кроме того, окислительно-восстановительные иницирующие системы могут содержать дополнительно небольшие количества способных к окислению-восстановлению солей металлов, таких как соли железа, соли ванадия, соли меди, соли хрома или соли марганца, например, пригодны окислительно-восстановительные иницирующие системы аскорбиновая кислота/железо (II) сульфат/натрий пероксодисульфат.

Обычно, инициатор используется в количествах от 0,02 до 2 мас.% и, в частности, от 0,05 до 1,5 мас.%, исходя из количества мономеров M. Оптимальное количество инициатора, как и следовало ожидать, зависит от используемой инициаторной системы и может быть определено квалифицированным специалистом при помощи обычных экспериментов. В реакционный сосуд изначально может быть введена некоторая часть или все количество инициатора. Предпочтительно, большая часть инициатора, в частности, по меньшей мере 80%, например от 80 до 99.5% инициатора, прибавляется в полимеризатор в ходе реакции полимеризации.

Давление и температура играет незначительную роль для получения композиции действующего

вещество в соответствии с изобретением. Температура, как и следовало ожидать, зависит от используемой иницирующей системы, и оптимальную температуру полимеризации может определить квалифицированный специалист при помощи обычных экспериментов. Температура полимеризации обычно находится в интервале от 20 до 110°C, как правило, в интервале от 50 до 95°C. Реакция полимеризации обычно проводится при атмосферном давлении или давлении окружающей среды. Тем не менее, также возможно применение повышенного давления, например, вплоть до 3 бар или немного пониженного давления, например > 800 мбар.

Естественно, молекулярная масса полимеров может быть задана путем добавления небольшого количества регуляторов, например от 0,01 до 2 мас.%, исходя из полимеризуемых мономеров М. Пригодными регуляторами являются, в частности, органические тиольные соединения, далее аллиловые спирты и альдегиды.

Может требоваться, чтобы реакция полимеризации приводила к водным дисперсиям полимеров в соответствии с изобретением, которые в значительной мере были бы свободными от имеющих запах веществ, таких как непрореагировавшие мономеры и другие органические летучие компоненты. Этого можно достичь известными физическими методами, например, путем удаления летучих компонентов дистилляцией (в частности, путем паровой дистилляции) или путем отгонки указанных компонентов с инертным газом. Кроме того, уменьшения содержания оставшихся мономеров можно достичь химическим методом, путем проведения радикальной дополнительной полимеризации, в частности, с использованием окислительно-восстановительных иницирующих систем, перечисленных, например в DE-A 4435423, DE-A 4419518 и в DE-A 4435422. Дополнительную полимеризацию предпочтительно ведут с окислительно-восстановительными иницирующими системами, включающими по меньшей мере один органический пероксид и органический сульфит.

После завершения полимеризации, полученные дисперсии полимеров можно доводить до желаемого pH путем добавления кислот или оснований перед их применением в соответствии с изобретением.

Это приводит к стабильным водным дисперсиям полимеров, содержащим по меньшей мере одно инсектицидное действующее вещество в полимерных частицах дисперсии. К тому же, полученные дисперсии содержат вышеприведенные поверхностно-активные вещества. Полученные препараты действующих веществ отличаются высокой стабильностью и низким содержанием летучих органических соединений, обычно составляющим не более чем 1 мас.%, обычно не более чем 0.1 мас.% и, в частности, не более чем 500 млн.ч., в перерасчете на общую массу композиции. Здесь и ниже, летучие компоненты представляют собой все органические соединения, которые имеют температуру кипения ниже 200°C при атмосферном давлении.

В первом приближении, содержание сухих веществ в композиции в соответствии с изобретением, определяется как содержание действующего вещества и полимера; оно, как правило, находится в интервале от 10 до 60 мас.% и, в частности, в интервале от 20 до 50 мас.%.

Композиции действующего вещества, которые могут быть получены таким образом, могут применяться как таковые или непосредственно после разбавления. Кроме того, композиции в соответствии с изобретением могут дополнительно содержать добавки, например добавки, модифицирующие вязкость (загустители), пеногасители, бактерициды и антифризы.

Пригодными загустителями являются соединения, которые придают препаратам псевдопластических свойств, то есть высокую вязкость в покое и низкую вязкость при каком-либо их движении. При этом могут быть упомянуты, например, полисахариды, такие как Xanthan Gum® (Kelzan® от фирмы Kelco), Rhodopol® 23 (Rhône-Poulenc) или Veegum® (R.T. Vanderbilt), и также слоистые материалы, органически модифицированные при необходимости, такие как Attaclay® (Engelhardt), причем полисахариды, такие как Xanthan Gum®, предпочтительны.

Пеногасителями, которые пригодны для применения в дисперсиях в соответствии с изобретением, являются, например, силиконовые эмульсии (такие как, например, Silikon® SRE, от фирмы Wacker, или Rhodorsil® от Rhodia), длинноцепочечные спирты, жирные кислоты, фторорганические соединения и их смеси.

К композициям в соответствии с изобретением, с целью придания им стойкости к заражению микроорганизмами, могут быть добавлены бактерициды. Пригодными бактерицидами являются, например, Proxel® от фирмы Avescia (или Arch) или Acticide® RS от Thor Chemie и Kathon® MK от Rohm & Haas.

Пригодными антифризами являются органические полиолы, например, этиленгликоль, пропиленгликоль или глицерин. Они обычно применяются в количествах не более чем 10 мас.%, исходя из общей массы композиции активного вещества.

При необходимости, композиции активного вещества в соответствии с изобретением могут, для регулирования значения pH, содержать от 1 до 5 мас.% буфера, исходя из общего количества приготовленного препарата, количество и тип применяемого буфера зависит от химических свойств активного вещества или веществ. Примерами буферов для регулирования значения pH являются соли щелочных металлов и слабых неорганических или органических кислот, таких как, например, ортофосфорная кислота, борная кислота, уксусная кислота, пропионовая кислота, лимонная кислота, фумаровая кислота, винная

кислота, щавелевая кислота и янтарная кислота.

К тому же, водные композиции в соответствии с изобретением могут быть введены в препараты с обычными связующими веществами, например водными дисперсиями полимеров или водорастворимыми смолами, например водорастворимыми алкидными смолами, или с восками.

При применения для защиты лигноцеллюлозных материалов, в частности при консервировании древесины, композиции водного активного веществ в соответствии с изобретением можно также вводить в препараты с традиционными водорастворимыми консервантами древесины, в частности с их водными растворами или суспензиями, с тем, чтобы улучшить общую эффективность в отношении дереворазрушающих организмов. При этом, они являются, например, водными препаратами традиционных солей, защищающих древесину, такими как соли на основе борной кислоты и бораты щелочного металла, соли на основе четверичных аммониевых соединений, например, триметил- и триэтил(С<sub>6</sub>-С<sub>30</sub>-алкил)аммониевых солей, таких как хлорид кокотриметиламмония, или солей триметилцетиламмония, солей диметил- и диэтилди(С<sub>4</sub>-С<sub>20</sub>-алкил)аммония, таких как хлорид дидецилдиметиламмония, бромид дидецилдиметиламмония или хлорид дикокодиметиламмония, солей (С<sub>1</sub>-С<sub>20</sub>-алкил)ди(С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>-алкил)бензиламмония, таких как хлорид кокобензилдиметиламмония, или метил- и солей этилди(С<sub>4</sub>-С<sub>20</sub>-алкил)поли(оксиэтил)аммония, таких как, например, хлорид и пропионат, и также бораты, карбонаты, формиаты, ацетаты, бикарбонаты, сульфаты и метилсульфаты дидецилметилполи(оксиэтил)аммония, или водные препараты на основе медь-аминных комплексов, в частности водные препараты солей, включающих этаноламин/медь, например Cu-HDO. Очевидно, водные препараты активного вещества в соответствии с изобретением могут также вводиться в препараты с другими водными композициями фунгицидного и инсектицидного активных веществ, например с традиционными концентратами эмульсий, концентратами суспензий или концентратами суспензий эмульсий фунгицидов и инсектицидов.

Примерами фунгицидных действующих веществ, которые можно вводить в препараты вместе с композициями действующего вещества в соответствии с изобретением, являются соединения, перечисленные как фунгициды в Справочнике по общим названиям пестицидов:

<http://www.hclrss.demon.co.uk/class-fungicides.html> (Алфавитный указатель общих названий). Они включают, например,

ацилаланины, такие как беналаксил, металаксил, офураце или оксадиксил;  
морфолиновые соединения, такие как алдиморф, додин, додеморф, фенпропиморф, фенпропидин, гуазатин, иминоктадин, спирокамин или тридеморф;

анилинопиримидины, такие как пириметанил, мепанипирим или ципродинил;

антибиотики, такие как циклогексимид, грисеофульвин, касугамицин, натамицин, полиоксин или стрептомицин;

азолы, такие как азаконазол, битертанол, бромконазол, циппроконазол, диклбутразол, дифеноконазол, динитроконазол, эпоксиконазол, фенбуконазол, флуквинконазол, флузилазол, флутриафол, кетоназол, гексаконазол, имазалил, метконазол, миклобутанил, пенконазол, пропиконазол, прохлорац, протиконазол, тебуконазол, тетраконазол, триадимефон, триадименол, трифлумизол или тритиконазол;  
дикарбоксимиды, такие как ипродион, миклозолин, процимидон или винклозолин;

дитиокарбаматы, такие как фербам, набам, манеб, манкозеп, метам, метирам, пропинеб, поликарбамат, тирам, зирам или зинеб;

гетероциклические соединения, такие как анилазин, беномил, боскалид, карбендазим, карбоксим, оксикарбоксим, циазофамид, дазомет, дитианон, фемоксадон, фенамидон, фенаримол, фуберидазол, флутоланил, фураметпир, изопропиолан, мепронил, нуаримол, пробеназол, проквиназид, пирифенокс, пироквилон, квиноксифен, силтиофам, тиабендазол, тифлузамид, тиофанат-метил, тиадинил, трициклазол или трифорин;

производные нитрофенила, такие как бинапакрил, динокап, динобутон или нитрофтал-изопропил;

фенилпиролы, такие как фенпиклонил или флудиоксонил;

стробилурины, такие как димоксистробин, флуоксастробин, крезоксим-метил, метоминостробин, оризастробин, пикоксистробин, пиракlostробин и трифлуксистробин;

другие фунгициды, такие как ацибензолар-S-метил, бензоилбензоат, гидрохлорид додецилгуанидина, бентиаваликарб, карпропамид, хлороталонил, цифлуфенамид, цимоксанил, дикломезин, диклоцимет, диетофенкарб, эдифенфос, этабоксам, фенгексамид, фентинацетат, феноксанил, феримзон, флуазинам, фосетил, фосетилалюминий, ипроваликарб, гексахлорбензол, метрафенон, пенцикурон, пропамокарб, фталид, толклофосметил, квинтозен или зоксамид;

производные сульфоновой кислоты, в частности сульфенамиды, такие как каптафол, каптан, дихлофлуанид, фолпет или толилфлуанид;

циннамиды и аналогичные соединения, такие как диметоморф, флуметовер или флуморф.

Они к тому же включают

соединения йода, такие как дийодметил р-толилсульфон, 3-йод-2-пропилиловый спирт, 4-хлорофенил-3-йодпропаргилформиат, 3-бром-2,3-дийод-2-пропенилэтилкарбонат, 2,3,3-трийодоаллиловый спирт, 3-бром-2,3-дийод-2-пропениловый спирт, 3-йод-2-пропинил-н-бутилкарбамат, 3-йод-2-пропинил-н-гексилкарбамат, 3-йод-2-пропинилфенилкарбамат, О-1-(6-йод-3-оксогекс-5-

инил)бутилкарбамат, О-1-(6-йод-3-оксогекс-5-инил)фенилкарбамат, напроцид;  
 производные фенола, такие как трибромфенол, тетрахлорфенол, 3-метил-4-хлорофенол, дихлорбензол, о-фенилфенол, м-фенилфенол, 2-бензил-4-хлорофенол;  
 изотиазолиноны, такие как N-метилизотиазолин-3-он, 3-хлоро-N-метилизотиазолин-3-он, 4,5-дихлор-N-октилизотиазолин-3-он, N-октилизотиазолин-3-он;  
 (бенз)изотиазолиноны, такие как 1,2-бензизотиазол-3(2H)-он, 4,5-триметилизотиазол-3-он, 2-октил-2H-изотиазол-3-он;  
 пиридины, такие как 1-гидрокси-2-пиридинэтион (и их Na, Fe, Mn, Zn соли), тетрахлор-4-метилсульфонилпиридин;  
 металлические мыла, такие как нафтенат олова, нафтенат меди, нафтенат цинка, октоат олова, октоат меди, октоат цинка, 2-этилгексаноат олова, 2-этилгексаноат меди, 2-этилгексаноат цинка, олеат олова, олеат меди, олеат цинка, фосфат олова, фосфат меди, фосфат цинка, бензоат олова, бензоат меди или бензоат цинка;  
 оловоорганические соединения, такие как, например, соединения трибутилолова (ТБО), такие как трибутилолово и производные трибутил(мононафтенаноилокси)олова;  
 диалкилдитиокарбаматы и Na и Zn соли диалкилдитиокарбаматов, тетраметилтиурамдисульфид;  
 нитрилы, такие как 2,4,5,6-тетрахлоризофталонитрил;  
 бензтиазолы такие как 2-меркаптобензотиазолы;  
 хинолины, такие как 8-гидроксихинолин и их Cu соли;  
 трис-(N-циклогексилдиазенийдиокси)алюминий, (N-циклогексилдиазенийдиокси)трибутилолово, бис(N-циклогексилдиазенийдиокси)медь;  
 3-бензо[b]тиен-2-ил-5,6-дигидро-1,4,2-оксазидин-4-оксид (бетоксазин).

Исходя из применения композиции в соответствии с изобретением для защиты содержащих лигноцеллюлозу материалов, предпочтительными фунгицидами являются, в частности, те, которые эффективны, например, в отношении плесневых грибов, изменяющих окраску древесины и дереворазрушающих грибов или других дереворазрушающих микроорганизмов: примерами дереворазрушающих микроорганизмов являются изменяющие окраску древесины грибы:

Ascomycetes, такие как вид *Ophiostoma* (например, *Ophiostoma piceae*, *Ophiostoma piliferum*), вид *Ceratocystis* (например, *Ceratocystis coerulea*), *Aureobasidium pullulans*, вид *Sclerophoma* (например, *Sclerophoma pityophila*);

Deuteromycetes, такие как вид *Aspergillus* (например, *Aspergillus niger*), вид *Cladosporium* (например, *Cladosporium sphaerospermum*), вид *Penicillium* (например, *Penicillium funiculosum*), вид *Trichoderma* (например, *Trichoderma viride*), вид *Alternaria* (например, *Alternaria alternata*), вид *Raecilomyces* (например, *Raecilomyces variotii*);

Zygomycetes, такие как вид *Mucor* (например, *Mucor hiemalis*) и дереворазрушающие грибы:

Ascomycetes, такие как вид *Chaetomium* (например, *Chaetomium globosum*), вид *Humicola* (например, *Humicola grisea*), вид *Petriella* (например, *Petriella setifera*), вид *Trichurus* (например, *Trichurus spiralis*);

Basidiomycetes, такие как вид *Coniophora* (например, *Coniophora puteana*), вид *Coriolus* (например, *Coriolus versicolor*), вид *Gloeophyllum* (например, *Gloeophyllum trabeum*), вид *Lentinus* (например, *Lentinus lepideus*), вид *Pleurotus* (например, *Pleurotus ostreatus*), вид *Poria* (например, *Poria placenta*, *Poria vailantii*), вид *Serpula* (например, *Serpula lacrymans*) и вид *Tyromyces* (например, *Tyromyces palustris*).

В частности, пригодными для борьбы с ними являются фунгицидные действующие вещества из группы коназолов, группы морфолинов, группы стробилуринов, группы тиазолов, группы сульфенамидов и группы соединений йода. Предпочтительными являются, в частности, те фунгициды, которые упомянуты в Biocidal Products Directive of the European Union (COMMISSION REGULATION (EC) No. 2032/2003 of 4th November, 2003) в классе 08 (консерванты для древесины).

Водные композиции действующего вещества в соответствии с изобретением могут содержать фунгицидное действующее вещество в количестве от 0.1 до 30 мас.%, предпочтительно в количестве от 0.2 до 25 мас.% и, в частности, в количестве от 0,5 до 20 мас.%, в перерасчете на общую массу композиции.

Путем смешения водной композиции действующего вещества в соответствии с изобретением с традиционными водными препаратами вышеприведенных активных веществ, во-первых, достигается расширение спектра активности, если традиционные препараты содержат другое действующее вещество, чем водная композиция действующего вещества в соответствии с изобретением. Во-вторых, преимущества композиции действующего вещества в соответствии с изобретением не теряются при сочетании с традиционными водными препаратами действующего вещества, в частности, сохраняется и улучшенная адгезия препаратов к лигноцеллюлозным материалам и особенно к древесине.

Следовательно, потребительские свойства традиционных водных препаратов действующих веществ могут быть улучшены путем их введения в состав вместе с водной композицией в соответствии с изобретением того же действующего вещества.

Можно отметить ряд преимуществ композиций действующего вещества в соответствии с изобретением. Во-первых, это стабильные водные препараты инсектицидного действующего вещества, которое

совершенно нерастворимо в воде или растворимо в воде только в малой степени. В частности, отсутствует проблема разделения фаз, наблюдаемая в традиционных суспензионных препаратах и в микро- или нанодисперсиях действующего вещества, и не наблюдается оседание действующего вещества, даже при достаточно жестких применяемых условиях, таких, каковы имеют место в методах, используемых для пропитки древесины инсектицидными действующими веществами. Содержание летучих органических соединений в препаратах с обычными добавками ниже, чем в сопоставимых традиционных препаратах и, по сравнению с микро- или нанодисперсиями действующих веществ, доля эмульгатора также является ниже, исходя из применяемого количества действующего вещества. Действующее вещество, по сравнению с другими препаратами, вымываться из обработанного материала под действием воды в заметно меньшей степени. Кроме того, взаимное влияние действующих веществ и других компонентов препаратов или дополнительных действующих веществ, что обычно имеет место в традиционных препаратах, не наблюдается. Кроме того, разложение действующих веществ вследствие влияния субстрата или среды, например, уровня pH среды или УФ излучения, замедлено или полностью остановлено. Неожиданно выявлено, что снижения эффективности действующего вещества вследствие введения в полимерную матрицу, не наблюдается.

Настоящее изобретение также относится к способам защиты лигноцеллюлозных материалов, в частности древесных, от нападения или разрушения вредными насекомыми, в частности вышеприведенными дереворазрушающими насекомыми. Способ включает обработку лигноцеллюлозного материала водной инсектицидной композицией в соответствии с изобретением и/или порошкообразной инсектицидной композицией приготовленной из нее.

Лигноцеллюлозные материалы представляют собой древесину и продукты из нее, например, деревянные заготовки, клееную фанеру, ДСП, панели МДФ или панели ОСП, также целлюлозную массу и полуфабрикаты для производства бумаги, ткани на основе лигноцеллюлозы, такие как хлопок, материалы на основе древесины однолетних растений, например формовые изделия, полученные из стружки рапса, панели из багасы, панели из соломы и т.п. Лигноцеллюлозные материалы к тому же включают предметы, полученные из лигноцеллюлозных волоконных материалов, такие как ткани, трикотажное полотно, бумага, картон, теплоизоляционные материалы, канаты, кабели и т.п. Волокнистые материалы, пригодные для обработки способом в соответствии с изобретением, содержат текстильные волокна, такие как кудель, льняное волокно, волокна конопли, джут, хлопок и волокна рами, волокна, пригодные для изготовления чистоцеллюлозной бумаги, такие как кудель, льняное волокно или волокна конопли, бамбуковое волокно, волокна шелковицы бумажной и лигноцеллюлозные волокна, и также волокна крапивы, волокна манильской пеньки, сизаль, кенаф и кокосовое волокно.

Обработка может быть осуществлена известными методами, в зависимости от типа обрабатываемого предмета, путем обрызгивания, покраски, погружения или пропитки предмета неразбавленной композицией действующего вещества в соответствии с изобретением или композицией действующего вещества в соответствии с изобретением, разбавленной водой, или путем орошения предмета неразбавленной водной композицией действующего вещества в соответствии с изобретением или водной композицией действующего вещества в соответствии с изобретением, разбавленной водой. Композиции в соответствии с изобретением могут также найти применение в производстве лигноцеллюлозных материалов, например, в качестве связующих или клеящих веществ.

Если обрабатываемым предметом в соответствии с изобретением является древесина, применение может быть осуществлено традиционными методами консервирования древесины, такими как известные, например, из Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wood preserving, 5th edition on CD-ROM, Wiley VCH, Weinheim, 1997, chapter 7. Они включают, в частности, методы пропитки древесины с помощью перепадов давления, например пропитку в вакууме под давлением и двойную вакуумную пропитку.

Обработка таких материалов действующим веществом композиции в соответствии с изобретением может осуществляться традиционными для этого методами, в каждом случае, адаптированными к конкретным техническим условиям. Применяемые концентрации и нормы введения зависят при этом от степени риска повреждения материала и от соответствующего способа обработки и обычно находятся в диапазоне от 0,05 мг до 10 г действующего вещества на кг материала.

Неразбавленная композиция, включающая действующее вещество, обычно применяемая для обработки продукции на основе древесины и лигноцеллюлозных материалов, например, вместе со связующими, в качестве связующего. Очевидно, также возможна и отдельная обработка во время или после изготовления изделия, например, после подгонки по размерам.

К тому же, наряду с защитой упомянутых материалов на основе лигноцеллюлозы, водные композиции действующего вещества в соответствии с изобретением могут также быть применены и для защиты других материалов от поражения животными-вредителями. Например, водные композиции в соответствии с изобретением или порошковые продукты, полученные из них, могут быть применены для эффективной защиты от поражения животными вредителями кожи, меха или кожаных изделий.

Следующие примеры предназначены для иллюстрации, но не ограничения, изобретения:

## Пример 1. Дисперсии D1 и D2

Общий протокол получения:

465 г деионизированной воды, 5 мас.% исходной реакционной смеси 1 и 10 мас.% исходной реакционной смеси 2 нагревают до 80°C. Через 10 мин начинали прибавление оставшихся количеств исходных реакционных смесей 1 и 2. Время подачи составляло 3,5 ч. После завершения подачи смесь выдерживали следующие 30 мин при 80°C и затем охлаждали до комнатной температуры.

Исходная реакционная смесь 1:

496,1 г деионизированной воды

7,6 г серной кислоты (50 мас.%)

361,0 г метилметакрилата

19,0 г диметиламиноэтилметакрилата

57,0 г раствора эмульгатора E1

x г действующего вещества (см. табл. 1)

Исходная реакционная смесь 2:

Раствор 1.5 г 2,2'-азобис(N,N'-диметилизобутирамида) в 63,3 г деионизированной воды

Раствор эмульгатора E1: водный раствор 40 мас.% концентрации катионного эмульгатора, полученного путем этоксилирования стеариламиноом с 4-5 молями этиленоксида с последующей кватернизацией диметилсульфатом.

Таблица 1

Дисперсия	Действующее вещество	x [г]
D1	Хлорфенапир	5
D2	$\alpha$ -Циперметрин	65

Полученные дисперсии имели содержание сухих веществ приблизительно 29,5 мас.% и вязкость 100 МПа·с. Полимер имел температуру стеклования, определенную при помощи методов ДСК, 87°C. Средний размер частиц, определенный при помощи методов, основанных на рассеивании света, составлял от 157 до 175 нм.

## Пример 2. Дисперсии D3 и D4

Общий протокол получения:

465 г деионизированной воды, исходную реакционную смесь 1 и 10 мас.% исходной реакционной смеси 2 нагревали при 80°C. Через 10 мин начинали прибавление оставшихся количеств исходной реакционной смеси 2 и исходной реакционной смеси 3. Время подачи исходной реакционной смеси 2 и исходной реакционной смеси 3 составляло 3,5 ч. После завершения подачи смесь выдерживали следующие 30 мин при 80°C и затем охлаждали до комнатной температуры.

Исходная реакционная смесь 1:

46,1 г деионизированной воды 38,0 г стирола

7,6 г 3-(N,N)-диметиламинопропилметакриламида

14,2 г раствора эмульгатора E1 (см. выше)

Исходная реакционная смесь 2:

Раствор 1.5 г 2,2'-азобис(N,N'-диметилизобутирамида) в 63,3 г деионизированной воды

Исходная реакционная смесь 3:

450,1 г деионизированной воды

7,6 г акриловой кислоты

270,0 г метилметакрилата

57,0 г диметиламиноэтилметакрилата

42,8 г раствора эмульгатора E1 (см. выше)

x г действующего вещества (см. табл. 2)

Таблица 2

Дисперсия	Действующее вещество	x [г]
D3	Хлорфенапир	61.8
D4	$\alpha$ -Циперметрин	42.9

Полученные дисперсии имели содержание сухих веществ приблизительно 29,8 мас.% и вязкость 105 МПа·с. Полимер имел температуру стеклования, определенную при помощи методов ДСК, 110°C. Средний размер частиц, определенный при помощи методов, основанных на рассеивании света, составлял от 155 до 175 нм.

## Пример 3. Дисперсия D5

226 г деионизированной воды, 5 мас.% исходной реакционной смеси 1 и 10 мас.% исходной реакционной смеси 2 нагревали при 80°C. Спустя 10 мин, начинали прибавление оставшихся количеств исходных реакционных смесей 1 и 2. Время подачи оставляло 3,5 ч. После завершения подачи смесь выдерживали следующие 30 мин при 80°C и затем охлаждали до комнатной температуры.

Исходная реакционная смесь 1.

140,0 г деионизированной воды

3,0 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

22,5 г раствора эмульгатора E1

30,0 г стирола

112,5 г метилметакрилата

7,5 г диметиламиноэтилметакрилата

21,71 альфа-циперметрина

Исходная реакционная смесь 2.

0,6 г 2,2'-азобис(N,N'-диметилизобутирамидина) в 25 г воды. Полученная дисперсия имела содержание сухих веществ 28,7 мас.% и вязкость 100 МПа·с. Полимер имел температуру стеклования, определенную при помощи методов ДСК, 78,3°C. Средний размер частиц, определенный при помощи методов, основанных на рассеивании света, составлял 107 нм.

Сравнительный пример: анионная дисперсия D6 (не в соответствии с изобретением)

577 г деионизированной воды, 5 мас.% исходной реакционной смеси 1 и 10 мас.% исходной реакционной смеси 2 нагревали 80°C. Через 10 мин начинали прибавление оставшихся количеств исходных реакционных смесей 1 и 2. Время подачи оставляло 3,5 ч. После завершения подачи смесь выдерживали следующие 30 мин при 80°C и затем охлаждали до комнатной температуры.

Исходная реакционная смесь 1.

420,0 г воды

31,3 г эмульгатора E2

23,5 г метакриловой кислоты

446,5 г метилметакрилата

14,1 г альфа-циперметрина

Исходная реакционная смесь 2.

75,2 г водного раствора пероксодисульфата натрия, 2,5 мас.% концентрации

Эмульгатор E2: Натриевая соль моноэфира серной кислоты и этоксилированного C<sub>12-14</sub>-алканолола (степень этоксилирования: 30)

Полученная дисперсия имела содержание сухих веществ 29,8 мас.% и вязкость 100 МПа·с. Полимер имел температуру стеклования, определенную при помощи методов ДСК, 122,7°C. Средний размер частиц, определенный при помощи методов, основанных на рассеивании света, составлял 178 нм.

Пример 4. Дисперсии D7-D16

Водные дисперсии полимеров D7-D16 приготавливали способом, аналогичным описанному в примере 2, мономерные композиции исходной реакционной смеси 1 и исходной реакционной смеси 3 приведены в табл. 3. Массовое отношение мономеров исходной реакционной смеси 1 к мономерам исходной реакционной смеси 3 составляло 4:6 во всех случаях. Во всех случаях исходная реакционная смесь 3 содержала 9 стомиллионных частей (сто млн.ч.) α-циперметрина, исходя из мономеров, присутствующих в исходной реакционной смеси 3. В дисперсии D9 исходной реакционной смеси 1 дополнительно содержалось 5 сто млн.ч. α-циперметрина, исходя из мономеров, присутствующих в исходной реакционной смеси 1.

Таблица 3

	D7	D8	D9	D10	D11	D12	D13	D14	D15	D16
Исходная реакционная смесь 1										
Стирол сто млн.ч. <sup>1)</sup>	78	100	99.8	100	99.8	--	--	--	77.8	77.8
MMA сто млн.ч. <sup>1)</sup>	22	--	--	--	--	100	99.8	99.9	22	22
BDGA сто млн.ч. <sup>1)</sup>	--	--	--	--	--	--	--	--	0.2	--
AMA сто млн.ч. <sup>1)</sup>	--	--	0.2	--	0.2	--	0.2	0.1	--	0.2
Исходная реакционная смесь 3										
Стирол сто млн.ч. <sup>1)</sup>	--	20	--	--	--	20	20	20	--	--
MMA сто млн.ч. <sup>1)</sup>	95	75	95	95	95	75	75	75	95	95
DMAEMA сто млн.ч. <sup>1)</sup>	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

1) сто млн.ч.: процентное отношение по массе, исходя из мономеров, присутствующих в исходной реакционной смеси

MMA: метилметакрилат

BDGA: бутилгликольдиакрилат

АМА: аллилметакрилат

DMAEMA: диметиламиноэтилметакрилат

Все дисперсии имели средний размер частиц менее 100 нм. Дисперсии D12, D13 и D14 показывали структуру типа ядро-оболочка, оболочка содержала стирол (определено в бутилметакрилатной матрице методом трансмиссионной электронной микроскопии и RuO<sub>4</sub>-контрастирования). Все другие дисперсии показывали так называемую структуру ежевики.

### Оценка применения

#### Инсектицидная активность

Инсектицидное действие композиции показано следующим экспериментом:

Водные композиции действующего вещества в соответствии с изобретением из примера 3 разбавляли водой, получая три раствора с различными концентрациями действующего вещества. С целью сравнения, исследовали анионную дисперсию D6, не отвечающую данному изобретению,  $\alpha$ -циперметрин растворяли в ацетоне, а раствор разбавляли дополнительным ацетоном с получением указанных концентраций действующего вещества.

С целью определения границ эффективности композиции в соответствии с изобретением относительно дереворазрушающих живущих в почве термитов (*Reticulitermes santonensis*), образец древесины, зараженный видами *Pinus*, с размерами 25 × 25 × 6 мм<sup>3</sup> (сосна болотная) тестировали в соответствии с Американским стандартом испытаний AWWA E1-97 (см., в этом контексте, "Standard method for laboratory evaluation to determine resistance to subterranean termites", American Wood-Preservers' Association, 2001) при ограниченных экспериментальных условиях после вымывания согласно DIN EN 84: 1997-01 (см. в этом контексте, "accelerated aging of treated timber before biological tests", European standardization committee).

Разрушение древесины вследствие нападения термитов регистрировали после 4 недель исследования путем визуальной количественной оценки древесных образцов в соответствии с AWWA E1-97. К тому же, был оценен коэффициент смертности термитов.

Если образцы древесины, тем не менее, остались неповрежденными (имеют оценку 10-9 "неповреждены-легкое повреждение" по шкале от 10 до 0), защита древесины, осуществляемая путем обработки консервирующей концентрацией специфического действующего вещества считается достаточной.

Граница для  $\alpha$ -циперметрина после вымывания, составляющая  $\geq 20$  г/м<sup>3</sup>, была определена для расчета водной катионной композиции действующего вещества в соответствии с изобретением. Этой минимальной концентрации было достаточно для защиты древесины в этом случае (что, в данном случае соответствует оценке 10 "открытая поверхность не повреждена"). Граница после вымывания действующего вещества, растворенного в чистом ацетоне, для сравнения, составляет 29-40 г/м<sup>3</sup> (см. табл. 3).

Таблица 3:

Исследуемый термит: <i>R. santonensis</i> Дисперсия	Предел эффективности [г/м <sup>3</sup> ] после вымывания (EN 84)
D5	$\geq 20$
D6	21 – 33
Раствор $\alpha$ -циперметрина	29 – 40

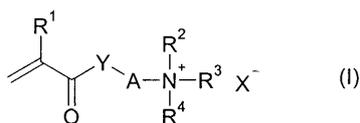
Оценку консервантов древесины при обычных условиях рассчитывают, в частности, по верхнему значению после вымывания. Результаты показаны в табл. 3, подтверждающей то, что катионная модель композиции действующего вещества D5 в соответствии с изобретением имеет лучшую активность в отношении дереворазрушающих, живущих в почве термитов, чем соответствующая анионная модель препарата D6 или чистого действующего вещества в органическом растворителе.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Инсектицидная композиция в виде водной дисперсии высокодисперсных полимерных частиц, которые содержат по меньшей мере одно инсектицидное органическое действующее вещество, имеющее растворимость в воде не более чем 5 г/л при 25°C и 1013 мбар, и которые имеют средний размер, определенный при помощи динамического рассеивания света, не более чем 500 нм, где полимерные частицы, которые содержат по меньшей мере одно инсектицидное действующее вещество, имеют положительный поверхностный заряд, и где водная дисперсия полимерных частиц, включающих действующее вещество, получается путем радикальной эмульсионной полимеризации в водной фазе мономерной композиции этиленненасыщенных мономеров М, в которой этиленненасыщенные мономеры М содержат по меньшей мере одно инсектицидное действующее вещество в растворенном виде.

2. Инсектицидная композиция по п.1, в которой мономеры М содержат от 0,1 до 20 мас.%, исходя из общего количества мономеров М, по меньшей мере одного моноэтиленненасыщенного мономера М-к, который имеет по меньшей мере одну катионную группу и/или по меньшей мере одну группу, которая поддается протонированию в водной среде.

3. Инсектицидная композиция по п.2, в которой мономер М-к выбран из числа мономеров общей формулы I



в которой

$\text{R}^1$  означает водород или  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -алкил,

$\text{R}^2, \text{R}^3$  независимо друг от друга означают  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -алкил и

$\text{R}^4$  означает водород или  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -алкил,

Y представляет собой кислород, NH или  $\text{NR}^5$ , где  $\text{R}^5 = \text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -алкил,

A представляет собой  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$ -алкилен, который необязательно прерван 1, 2 или 3 не расположенными рядом атомами кислорода, и

$\text{X}^-$  представляет собой анион-эквивалент,

и, если  $\text{R}^4 = \text{H}$ , свободных оснований мономеров формулы I.

4. Инсектицидная композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой водная дисперсия полимерных частиц, включающих действующее вещество, получается путем радикальной эмульсионной полимеризации в водной фазе мономерной композиции в присутствии катионного поверхностно-активного вещества.

5. Инсектицидная композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой мономеры M содержат от 60 до 99 мас.%, исходя из общего количества мономеров M, по меньшей мере одного нейтрального моноэтиленненасыщенного мономера M1, имеющего растворимость в воде не более чем 60 г/л при 25°C.

6. Инсектицидная композиция по п.5, в которой мономеры M1 выбраны из числа винил-ароматических мономеров,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ -алкилакрилатов и  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -алкилметакрилатов.

7. Инсектицидная композиция по любому из предыдущих пунктов, где полимер имеет температуру стеклования  $T_G$  по меньшей мере 10°C.

8. Инсектицидная композиция по любому из предыдущих пунктов, включающая по меньшей мере одно инсектицидное действующее вещество в количестве от 0,1 до 50 мас.%, исходя из массы мономеров M, используемых для получения полимера.

9. Инсектицидная композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой инсектицидное действующее вещество выбрано из числа пиретроидов, карбаматов, органо(тио)фосфатов, регуляторов роста членистоногих, хлорфенапира и неоникотиноидов.

10. Инсектицидная композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой полимерные частицы содержат по меньшей мере одно инсектицидное действующее вещество в качестве единственного действующего вещества.

11. Инсектицидная композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой летучие органические соединения содержатся в количестве менее чем 1 мас.%, в перерасчете на общую массу композиции.

12. Инсектицидная композиция по любому из предыдущих пунктов, в которой количество сухих веществ составляет от 10 до 60 мас.%.

13. Способ получения инсектицидной композиции по любому из предыдущих пунктов, включающий радикальную эмульсионную полимеризацию в водной фазе мономерной композиции этиленненасыщенных мономеров M, где этиленненасыщенные мономеры M содержат по меньшей мере одно инсектицидное действующее вещество в растворенном виде, мономеры M включают по меньшей мере один моноэтиленненасыщенный мономер M-k, содержащий по меньшей мере одну катионную группу и/или по меньшей мере одну группу, способную к протонированию в водной среде, и/или эмульсионная полимеризация осуществляется в присутствии по меньшей мере одного катионного поверхностно-активного вещества.

14. Порошкообразная инсектицидная композиция, получаемая путем сушки водной инсектицидной композиции по любому из пп.1-12.

15. Применение водной инсектицидной композиции по любому из пп.1-12 или порошкообразной инсектицидной композиции по п.14 для борьбы с вредными насекомыми.

16. Применение водной инсектицидной композиции по любому из пп.1-12 или порошкообразной инсектицидной композиции по п.14 для защиты лигноцеллюлозных материалов от нападения вредных насекомых.

17. Способ защиты лигноцеллюлозных материалов от нападения или повреждения вредными насекомыми, включающий обработку лигноцеллюлозного материала водной инсектицидной композицией по любому из пп.1-12 и/или порошкообразной инсектицидной композицией по п.14.

18. Способ по п.16, в котором лигноцеллюлозные материалы представляют собой лесоматериалы.

