

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 57/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02812700.5

[45] 授权公告日 2006年3月1日

[11] 授权公告号 CN 1243473C

[22] 申请日 2002.5.31 [21] 申请号 02812700.5

[30] 优先权

[32] 2001.6.1 [33] US [31] 60/295,087

[86] 国际申请 PCT/US2002/017175 2002.5.31

[87] 国际公布 WO2002/098221 英 2002.12.12

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.24

[71] 专利权人 胡茨曼石油化学公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 C·M·艾尔斯克

H·M·斯特里德

审查员 杨明

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 张敏

权利要求书 2 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

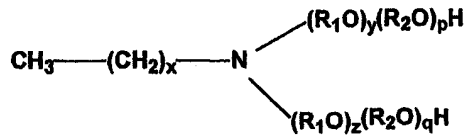
助剂组合物和农药

[57] 摘要

本发明提供能增强除草剂和其他农药的生物效力的农业表面活性剂助剂。还提供农业上重要的含所述表面活性剂助剂的组合物。本发明助剂组合物一个优点是结合了高效和低毒，包括眼和皮肤低刺激性和低水生生物毒性。还可添加螯合剂以调节喷雾水中存在的钙离子或其他干扰离子或物质。

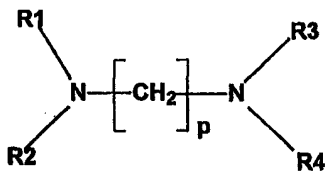
1. 一种助剂组合物, 包含:

a) 下式的聚烯化氧烷基胺:



其中 x 是 5-21 的任何整数; R_1 和 R_2 可独立地是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的任何直链或支链烷基; y 、 z 、 p 和 q 彼此独立地选自 0-60 的任何整数, 包括 0 和 60, 并且条件是 y 和 p 中至少一个大于 0, 并且 z 和 q 中至少一个大于 0, 其中烷氧基部分可以是无规、嵌段、多嵌段方式的结构; 和

c) 下式的聚烯化氧烷基二胺:



其中, p 是选自 1、2、3、4、5 和 6 的任何整数, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地选自: H、和选自

i)----- $(\text{R}_1\text{O})_x\text{H}$; 或

ii)----- $(\text{R}_1\text{O})_x(\text{R}_2\text{O})_y\text{H}$ 的烷氧基部分,

其中 R_1 和 R_2 可以各自是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的任何直链或支链烷基; 其中 x 和 y 可以各自独立地是 1-150 的任何数, 条件是 $x+y$ 的总和在 1-200 范围内; 并且其中当烷氧基部分是 --- $(\text{R}_1\text{O})_x(\text{R}_2\text{O})_y$ --- 时, 该烷氧基部分可以是无规、嵌段或多嵌段方式的结构。

2. 包含权利要求 1 所述助剂组合物的农药组合物, 此外还含有

有效量的农药。

3. 如权利要求 2 所述的农药组合物，其中所述农药是杀虫剂。

4. 如权利要求 2 所述的农药组合物，其中所述农药是草甘膦的水溶性盐。

5. 如权利要求 1 所述的助剂组合物，此外还含有螯合剂。

6. 包含权利要求 5 所述的助剂组合物的农药组合物，此外还含有有效量的农药。

7. 权利要求 1 所述的助剂组合物，此外还含有农业助剂。

8. 含权利要求 7 所述的助剂组合物的农药组合物，此外还含有有效量的农药。

9. 权利要求 1 所述的助剂组合物，此外还含有：

a) 螯合剂；和

b) 农业助剂。

10. 含权利要求 9 所述助剂组合物的农药组合物，此外还含有有效量的农药。

助剂组合物和农药

发明领域

本发明涉及农业助剂，更具体地说涉及增强除草剂和其他农药的生物效力的表面活性剂助剂。本发明还涉及含上述表面活性剂助剂的农业上重要的组合物。

相关领域描述

N-膦酰甲基甘氨酸及其除草活性盐，包括如美国专利 3799758 和 EP-A-0088180 所述的那些(在此合称为“草甘膦”)，已成为重要的除草剂。本领域已知结合使用表面活性剂助剂能使草甘膦更有效。美国专利 5668085 公开了在草甘膦除草组合物中使用烷氧基化烷基胺表面活性剂。将烷基胺乙氧基化物表面活性剂与草甘膦一起使用已被 Wyrill 和 Burnside 公开，Weed Science 第 25 卷(1977)，275-287。已发现此类表面活性剂广泛用于草甘膦制剂。

美国专利 5750468 公开了在草甘膦除草剂中使用醚胺烷氧基化物表面活性剂。尽管这两份专利中公开的助剂表面活性剂化学(chemistries)提供了高效的杂草控制，但其毒性仍有改进的余地。

降低聚烯化氧烷基胺表面活性剂的眼刺激性的一种方法公开于美国专利 5683985，其中教导将烷基胺助剂与有效量的另外的酸性表面活性剂结合能提供降低眼刺激性水平的制剂。然而，并未主张此阴离子表面活性剂本身对除草活性有特殊贡献，仅仅是降低了眼刺激性。此外，并未提及此助剂组合物具有的水生生物毒性程度。因此，此现有技术远不能提供既具有低水平的眼刺激性和水生生物毒性，同时能提高农药如草甘膦的效力。

上述专利和专利出版物均在此引用作为参考。

发明概述

本发明涉及用于农药制剂的助剂组合物。本发明的助剂组合物是

高效的、具有眼和皮肤低刺激性和低水生生物毒性。此外，使用本发明助剂组合物的终产品中可包含在农药领域配方设计师通常使用的其他化学成分。其中包括但不限于助水溶物，或能有效地掩蔽常被视为有害的钙离子和其他离子种类的存在螯合化合物。

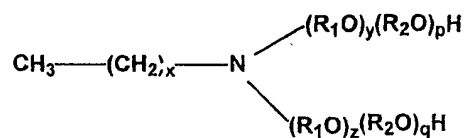
本发明的一种形式提供了含聚烷氧基化烷基胺表面活性剂结合聚烷氧基化烷基二胺表面活性剂的混合物的助剂。此组合物包含两种表面活性剂，所述表面活性剂已各自显示在草甘膦制剂中是有效的，并且一起施用显示协同作用。

如低眼刺激性和低皮肤刺激性所示，本发明的组合物还是对使用者友好的。此外，含本发明助剂的除草制剂还具有低水生生物毒性。当将除草制剂施用到会流出到当地溪流和水域的地点时，此关键特征是很重要的。

添加化合物如 EDTA、柠檬酸或硫酸铵能消除或降低钙对草甘膦除草剂的效力的不良影响。

因此，本发明一方面是一种助剂组合物，包含：

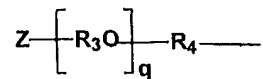
a) 下式的聚烯化氧烷基胺：



其中，x 是 5-21 的任何整数；R₁ 和 R₂ 可独立地是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的任何直链或支链烷基；y、z、p 和 q 彼此独立地选自 0-60 的任何整数，包括 0 和 60，条件是 y 和 p 中至少一个大于 0，并且 z 和 q 中至少一个大于 0，其中烷氧基部分可以是无规、嵌段、多嵌段方式的结构；和

b) 下式的聚烯化氧烷基二胺：

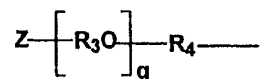
其中 R_1 和 R_2 各自独立地选自：氢；具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基；或下式的基团：



其中每次出现 R_3 时， R_3 可以是具有选自 1、2、3、4、5 和 6 的任何数目碳原子的直链或支链烷基；每次出现 R_4 时， R_4 是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基桥连基团； Z 是羟基或含 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基； q 是 0-400 的任何整数；并且其中 X 是下列任何一个：

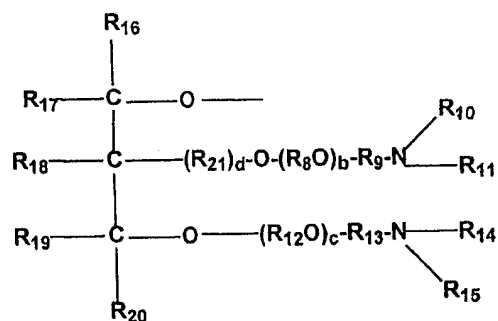
i) 羟基或具有选自 1、2、3、4、5 或 6 的任何数目的碳原子的烷基；或

ii) $R_6-\overset{R_5}{N}-$ 或 $R_6-\overset{R_5}{N}-R_7-$ 基团，其中 R_5 和 R_6 彼此独立地选自：氢；具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基；或



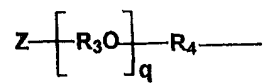
如上文定义，其中 Z 是羟基或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷氧基，其中 R_7 是含 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链桥连亚烷基；或

iii) 下式的部分：



其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 和 R_{15} 彼此独立地选自：氢；具有 1、2、3、4、

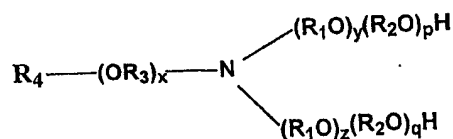
5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基;



部分如上文定义, 其中 Z 是羟基或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷氧基; R_8 和 R_{12} 彼此独立地是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基; R_9 、 R_{13} 和 R_{21} 彼此独立地选自具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链桥键烷基; R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 彼此独立地选自氢或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷基; d 是 0 或 1; a 是 0-100 的任何整数, 条件是当 X 是上述 iii) 中通式的部分时, b 和 c 可以彼此独立地是 0-390 的任何整数; 并且 a+b+c 的总和是 2-400 的任何整数。

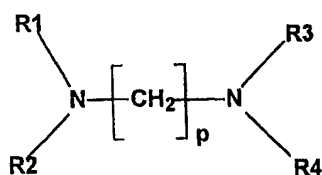
本发明另一方面提供一种助剂组合物, 包含:

a) 下式的化合物:



其中 x 是 1-21 的任何整数; R_1 、 R_2 和 R_3 可以独立地是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基; R_4 是具有 5-23 间任何数目碳原子的直链或支链烷基; y、z、p 和 q 彼此独立地选自 0-60 的任何整数, 包括 0 和 60, 并且条件是 y 和 p 中至少一个大于 0, 和 x 和 q 中至少一个大于 0, 其中的烷氧基部分可以是无规、嵌段或多嵌段方式的结构; 和

b) 下式的聚烯化氧烷基二胺



其中 p 是选自 1、2、3、4、5 和 6 的任何整数； R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地选自：H、和选自

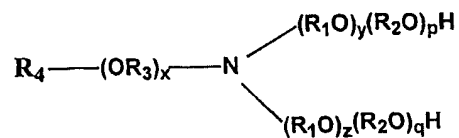
i)----- $(R_1O)_xH$ ；或

ii)----- $(R_1O)_x(R_2O)_yH$ 的烷氧基部分，

其中 R_1 和 R_2 可以彼此独立地是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的任何直链或支链烷基；其中 x 和 y 各自可以是 1-150 的任何数，条件是 $x+y$ 的总和在 1-200 范围内；并且其中当烷氧基部分是 --- $(R_1O)_x(R_2O)_y$ --- 时，该烷氧基可以是无规、嵌段或多嵌段方式的结构。

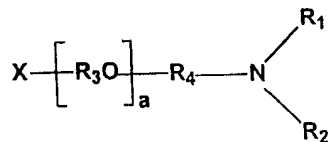
本发明另一方面提供一种助剂组合物，包含：

a) 下式的化合物：

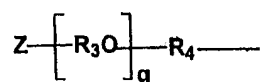


其中 x 是 1-21 的任何整数； R_1 、 R_2 和 R_3 独立地是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的任何直链或支链烷基； R_4 是具有 5-23 间任何数目碳原子的直链或支链烷基； y 、 z 、 p 和 q 彼此独立地选自 0-60 的任何整数，包括 0 和 60，并且条件是 y 和 p 中至少一个大于 0，和 x 和 q 中至少一个大于 0，其中的烷氧基部分可以是无规、嵌段或多嵌段方式的结构；

b) 下式的聚烯化氧聚烷基聚胺：



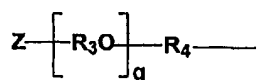
其中 R_1 和 R_2 各自独立地选自：氢；具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基；或下式的基团：



其中每次出现 R_3 时, R_3 可以是具有选自 1、2、3、4、5 和 6 的任何数目碳原子的直链或支链烷基; 每次出现 R_4 时, R_4 是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基桥连基团; Z 是羟基或含 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基; q 是 0-400 的任何整数; 和其中 X 是下列任何一个:

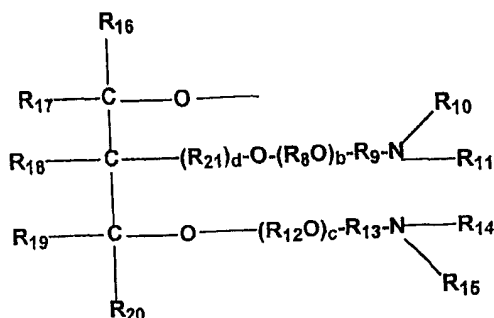
i) 羟基或具有选自 1、2、3、4、5 或 6 的任何数目的碳原子的烷基;

ii) $R_6-\overset{R_5}{N}-$ 或 $R_6-\overset{R_5}{N}-R_7-$ 基团, 其中 R_5 和 R_6 彼此独立地选自: 氢; 具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基; 或如上文定义的

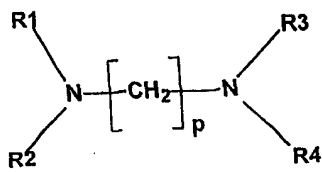


其中 Z 是羟基或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷氧基, 其中 R_7 是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链桥连亚烷基; 或

iii) 下式的部分:



其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 和 R_{15} 彼此独立地选自: 氢; 具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基; 如上文定义的



其中 p 是选自 1、2、3、4、5 和 6 的任何整数；R1、R2、R3 和 R4 彼此独立地选自：H、和选自

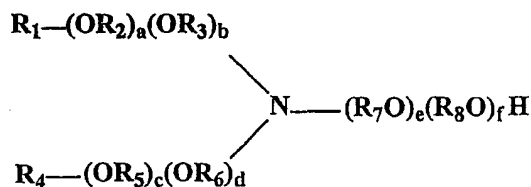
i)----- $(\text{R}_1\text{O})_x\text{H}$ ；或

ii)----- $(\text{R}_1\text{O})_x(\text{R}_2\text{O})_y\text{H}$ 的烷氧基部分，

其中 R₁ 和 R₂ 各自可以是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的任何直链或支链烷基；其中 x 和 y 各自可以是 1-150 的任何数，条件是 x+y 的总和在 1-200 范围内；并且其中当烷氧基部分是 $---(\text{R}_1\text{O})_x(\text{R}_2\text{O})_y---$ 时，该烷氧基可以是无规、嵌段或多嵌段方式的结构。

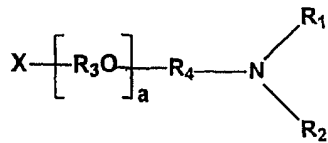
本发明另一方面提供了一种助剂组合物，包含：

a)下式的化合物：

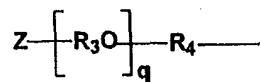


其中 R₁ 和 R₄ 彼此独立地是具有 5-23 间任何数目的碳原子的直链或支链烷基；烷氧基中的 R₂、R₃、R₅、R₆、R₇ 和 R₈ 可以独立地是具有 1、2、3、4、5 和 6 个碳原子的直链或支链烷基；a、b、c 和 d 彼此独立地选自 0-15 的任何整数，包括 0 和 15，并且条件是 a 和 b 中至少一个大于 0，和 c 和 d 中至少一个大于 0；e 和 f 独立地选自 0-150 的任何整数，并且 e 和 f 的总和是 0-150 的任何整数，服从条件即 e 和 f 中至少一个大于 0；和其中的烷氧基部分可以是无规、嵌段或多嵌段方式的结构；和

b)下式的聚烯化氧聚烷基聚胺：



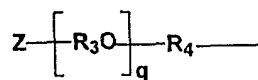
其中 R_1 和 R_2 各自独立地选自：氢；具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基；或下式的基团：



其中每次出现 R_3 时， R_3 可以是具有选自 1、2、3、4、5 和 6 的任何数目碳原子的直链或支链烷基；每次出现 R_4 时， R_4 是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基桥连基团； Z 是羟基或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基； q 是 0-400 的任何整数；和其中 X 是下列任何一个：

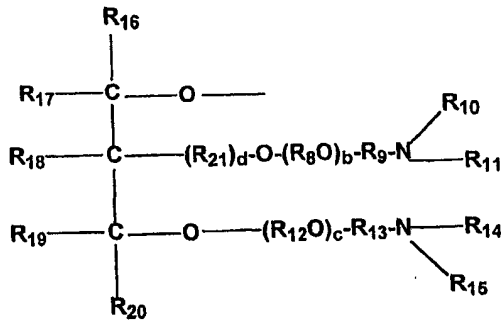
i) 羟基或具有选自 1、2、3、4、5 或 6 的任何数目的碳原子的烷基；

ii) $R_6-\overset{R_5}{N}-$ 或 $R_6-\overset{R_5}{N}-R_7-$ 基团，其中 R_5 和 R_6 彼此独立地选自：氢；具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基；或如上文定义的

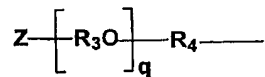


其中 Z 是羟基或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷氧基，其中 R_7 是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链桥连亚烷基；或

iii) 下式的部分：



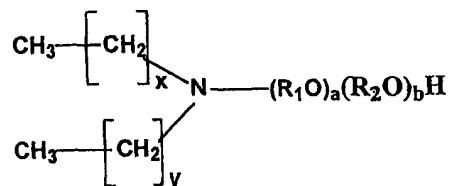
其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 和 R_{15} 彼此独立地选自：氢；具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基；如上文定义的



部分，其中 Z 是羟基或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷氧基； R_8 和 R_{12} 彼此独立地是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基； R_9 、 R_{13} 和 R_{21} 彼此独立地选自具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链桥键烷基； R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 彼此独立地选自氢或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷基；d 是 0 或 1；a 是 0-100 的任何整数，条件是当 X 是上述 iii) 中通式的部分，b 和 c 可以彼此独立地是 0-390 的任何整数，并且 $a+b+c$ 的总和是 2-400 的任何整数。

本发明另一方面提供一种助剂组合物，包含：

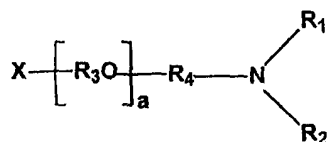
a) 下式的聚烯化氧二烷基胺：



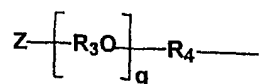
其中 x 和 y 彼此独立地是 5-21 的任何整数，从而定义了直链或支

链烷基，并且其中 a 和 b 彼此独立是 0-61 的任何整数，其中 $a+b$ 的总和是 2-60 的任何整数； R_1 和 R_2 可以是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基，并且 R_1O 和 R_2O 各自可以无规、嵌段或多嵌段构型排列；和

b) 下式的聚烯化氧聚烷基聚胺：



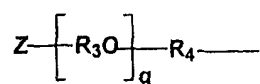
其中 R_1 和 R_2 彼此独立地选自：氢；具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基；或下式的基团：



其中每次出现 R_3 时， R_3 可以是具有选自 1、2、3、4、5 和 6 的任何数目碳原子的直链或支链烷基；每次出现 R_4 时， R_4 是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基桥连基团； Z 是羟基或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基； q 是 0-400 的任何整数；和其中 X 是下列任何一个：

i) 羟基或具有选自 1、2、3、4、5 或 6 的任何数目的碳原子的烷基；

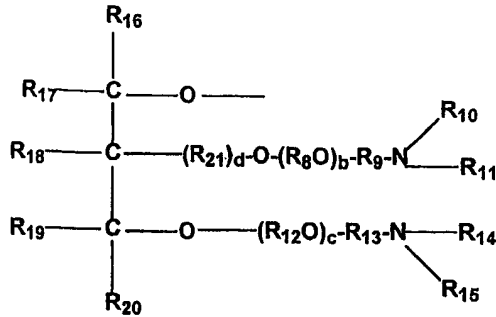
ii) $R_6 - \overset{R_5}{N} -$ 或 $R_6 - \overset{R_5}{N} - R_7 -$ 基团，其中 R_5 和 R_6 彼此独立地选自：氢；具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基；或如上文定义的



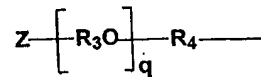
其中 Z 是羟基或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷氧基，其中 R_7 是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链桥连亚烷基；

或

iii)下式的部分:



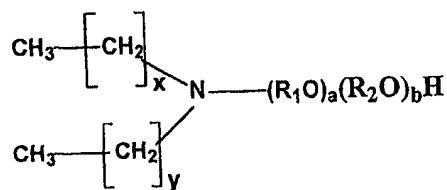
其中 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{14} 和 R_{15} 彼此独立地选自：氢；具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基；如上文定义的



部分，其中 Z 是羟基或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷氧基； R_8 和 R_{12} 彼此独立地是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基； R_9 、 R_{13} 和 R_{21} 彼此独立地选自具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链桥键烷基； R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 彼此独立地选自氢或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷基；d 是 0 或 1；a 是 0-100 的任何整数，条件是当 X 是上述 iii) 中通式的部分，b 和 c 可以彼此独立地是 0-390 的任何整数，并且 $a+b+c$ 的总和是 2-400 的任何整数。

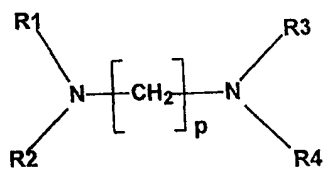
本发明另一方面提供一种助剂组合物，包含：

a) 下式的聚烯化氧二烷基胺：



其中 x 和 y 彼此独立地是 5-21 的任何整数，从而定义了直链或支链烷基，并且其中 a 和 b 彼此独立是 0-61 的任何整数，且其中 $a+b$ 的总和是 2-60 的任何整数； R_1 和 R_2 可以是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基，并且 R_1O 和 R_2O 各自可以无规、嵌段或多嵌段构型排列；和

b) 下式的聚烯化氧烷基二胺：



其中， p 是选自 1、2、3、4、5 和 6 的任何整数， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地选自：H、和选自

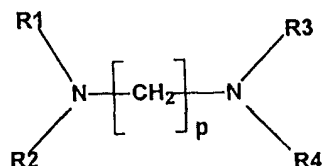
i)----- $(R_1O)_xH$ ；或

ii)----- $(R_1O)_x(R_2O)_yH$ 的烷氧基部分，

其中 R_1 和 R_2 各自是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的任何直链或支链烷基；其中 x 和 y 可以各自独立地是 1-150 的任何数，条件是 $x+y$ 的总和在 1-200 范围内；并且其中当烷氧基部分是 $---(R_1O)_x(R_2O)_y---$ 时，该烷氧基部分可以是无规、嵌段或多嵌段方式的结构。

本发明另一方面提供一种助剂组合物，包含：

a) 下式的聚烯化氧烷基二胺：



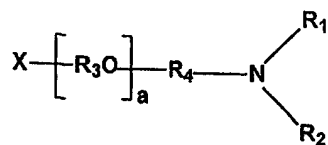
其中， p 是选自 1、2、3、4、5 和 6 的任何整数， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 彼此独立地选自：H、和选自

i)----- $(R_1O)_xH$; 或

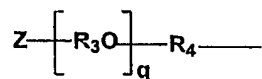
ii)----- $(R_1O)_x(R_2O)_yH$ 的烷氧基部分,

其中 R_1 和 R_2 可以各自独立地是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的任何直链或支链烷基; 其中 x 和 y 可以各自独立地是 1-150 的任何数, 条件是 $x+y$ 的总和在 1-200 范围内; 并且其中当烷氧基部分是 $---(R_1O)_x(R_2O)_y---$ 时, 该烷氧基部分可以是无规、嵌段或多嵌段方式的结构; 和

b)下式的聚烯化氧聚烷基聚胺:



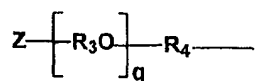
其中 R_1 和 R_2 各自独立地选自: 氢; 具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基; 或下式的基团:



其中每次出现 R_3 时, R_3 可以是具有选自 1、2、3、4、5 和 6 的任何数目碳原子的直链或支链烷基; 每次出现 R_4 时, R_4 是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基桥连基团; Z 是羟基或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷基; q 是 0-400 的任何整数; 其中 X 是下列任何一个:

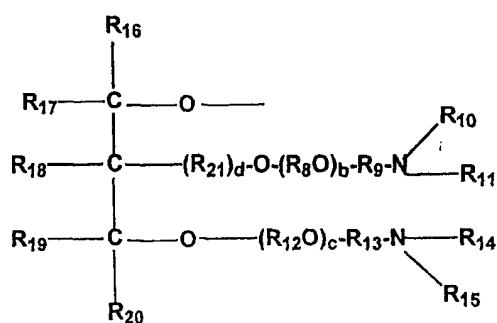
i) 羟基或具有选自 1、2、3、4、5 或 6 的任何数目的碳原子的烷基; 或

ii) $R_6-N \begin{array}{l} | R_5 \\ | \end{array} -$ 或 $R_6-N \begin{array}{l} R_5 \\ | \end{array} -R_7-$ 基团, 其中 R_5 和 R_6 彼此独立地选自: 氢; 具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基; 或
如上文定义的

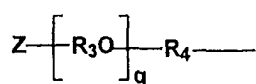


其中 Z 是羟基或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷氧基，其中 R₇ 是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链桥连亚烷基；或

iii) 下式的部分：



其中 R₁₀、R₁₁、R₁₄ 和 R₁₅ 彼此独立地选自：氢；具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基；如上文定义的



部分，其中 Z 是羟基或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷氧基；R₈ 和 R₁₂ 彼此独立地是具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基；R₉、R₁₃ 和 R₂₁ 彼此独立地选自具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链桥键烷基；R₁₆、R₁₇、R₁₈、R₁₉、R₂₀ 彼此独立地选自氢或具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的烷基；d 是 0 或 1；a 是 0-100 的任何整数，条件是当 X 是上述 iii) 中通式的部分，则 b 和 c 可以彼此独立地是 0-390 的任何整数；并且 a+b+c 的总和是 2-400 的任何整数。

本发明提供含上述助剂结合有效量的农药的农药组合物。

本发明还提供含上述助剂结合有效量的农药、再结合整合剂的农药组合物。

本发明还提供含上述助剂、结合有效量的农药、再结合至少一种其他农业助剂的农药组合物，其中含或不含整合剂。

本发明还提供含上述助剂、结合有效量的农药、再结合至少一种其他农业助剂、此外还含有水溶性草甘膦盐的农药组合物，其中含或不含整合剂。

发明详述

在本说明书和所附权利要求书中使用的词“农药”表示满足下列条件的任何化学物质，即：1)当施用到特定的植物时，被认为对所述植物的寿命和/或生殖能力产生不受欢迎的不良影响；或2)当施用到昆虫栖息地附近时，对所述昆虫的寿命和/或生殖能力产生不良影响；或3)本领域技术人员视为具有杀生(包括杀虫或除草)性能。在此定义内非限定性地包括下述化学物质，如：2,4,5-T，乙酰甲胺磷，啶虫脒，氟丙菊酯，涕灭威，双甲脒，杀草强，砷及其化合物，恶虫威，吡草黄，苄嘧磺隆，灭草松，六六六，联苯三唑醇，抑草磷，丁草敌，硫线磷，敌菌丹(Difolam)，克菌丹，甲萘威，灭螨猛，毒虫畏，氟啶脒，氟嘧磺隆，矮壮素，乙酯杀螨醇，氟苯胺灵，毒死蜱，环庚草醚，四螨嗪，对苯二甲酸铜三水合物，氰化物，氟氯氟菊酯，氟氯氟菊酯，三环锡，氟氯菊酯，环丙唑醇，灭蝇胺，丁酰肼，三氯异丙醚，DDT(包括DDD、DDE)，溴氟菊酯，内吸磷，二嗪磷，麦草畏，抑菌灵，敌敌畏，吡菌酮，三氯杀螨醇(Kelthane)，狄氏剂(包括艾氏剂)，乙霉威，苯醚甲环唑，野燕枯，除虫脲，噻节因，乐果，甲基毒虫畏，敌瘟磷，异狄氏剂，苯硫磷，茵草敌，戊草丹，乙硫苯威，醚菊酯，灭线磷，乙氧喹啉，乙苯酰草，乙嘧磺隆，氟苯嘧啶醇，苯丁锡，杀螟硫磷，仲丁威，唑螨酯，丰索磷，倍硫磷，氟戊菊酯，氟氯戊菊酯，氟虫脲，氟氯菌核利，氟硅唑，磺菌胺，氟酰胺，氟胺氟菊酯，三乙膦酸铝，噻唑磷，草铵膦，草甘膦及其水溶性盐，益棉磷，苄嘧磺隆，七氯(包括

环氧七氯), 氟铃脲, 噻螨酮, 抑霉唑, 唑吡啶磺隆, 亚胺唑, 双胍辛, 抗倒胺, 无机溴化物, 异菌脲, 异柳磷, 异丙威, 铅及其化合物, 环草啞, 马拉硫磷, 抑芽丹, 2甲4氯(包括酚硫杀), 噻菌胺, mephenacet, 灭锈胺, 甲胺磷, 甲硫威, 烯虫酯, 甲氧滴滴涕, 异丙甲草胺, 噻草酮, 腈菌唑, 烯啶虫胺, 杀线威, 多效唑, 对硫磷, 甲基对硫磷, 戊菌隆, 二甲戊灵, 氯菊酯, 稻丰散, 伏杀硫磷(罗纳-普朗克), 辛硫磷, 氯吡啶醇, 抗蚜威, 甲基噻啶磷, 丙草胺, 调环酸, 霜霉威, 丙环唑, 丙硫磷, 吡啶硫磷, 苜草唑, 除虫菊素, 哒螨灵, 哒草特, 啞斑肱, 噻螨醇, 吡丙醚, 啞硫磷, 二氯啞啉酸, 稀禾啞, 氟硅菊酯, 戊唑醇, 虫酰肼, 吡螨胺, 叶枯啞, 七氟菊酯, 特丁硫磷, 噻吩草胺, 禾草丹, 甲基乙拌磷, 四溴菊酯, 三唑醇, 苯磺隆, 水杨菌胺, 敌百虫, triclofos-methyl, 三环唑, 氟菌唑和蚜灭多。

农业助剂

助剂是化学物质, 经常用作将施用到作物生长区或其他农业上重要的陆地的农业活性材料的组分, 并且旨在实现特定的功能, 包括润湿、展着、粘着、减少蒸发、降低挥发、缓冲、乳化、分散、降低喷雾漂移和减少泡沫。单一的助剂不能实现所有这些功能, 但不同的相容助剂经常被结合起来同时实现多种功能; 因此, 助剂是不同种类的化学物质。术语“助剂”含义范围内包括添加到药液箱中以改变: 药液箱中所含的纯的或结合其他物质以形成喷雾混合物的农药的性能; 喷雾混合物的物理性能; 或两者的任何物质。

在一种农药进行开发过程中, 喷施可能是所有事件的链中最薄弱的一环。一些研究者主张至多70%的农药效力取决于喷施的有效性。选择适当的助剂可能减少或甚至消除喷施与农药稳定性、溶解度、不相容性、悬浮、起泡、漂移、蒸发、挥发、降解、粘附、渗透、表面张力和适用范围有关的问题, 从而改善整个农药效率和效力。因此, 通过增强助剂组合物的性能, 成功施用农药的可能显著地增加了。

表面活性剂助剂从物理上改变了喷雾液滴的表面张力。对于希望适当地实现其功能的农药来说, 喷雾液滴必须能“润湿”植物并且在

叶片上均匀地铺展开。表面活性剂扩大了农药的作用范围，从而增加了害虫或叶片暴露于该化学品。在没有适当的润湿和展着的情况下，喷雾液滴可能只是流失掉，或不能充分地覆盖这些表面。所述表面活性剂能增强农药的吸收、乳化、分散、展着、粘着、润湿或渗透性。表面活性剂最经常与除草剂一起使用以帮助农药展着开并渗透叶片的蜡质外层或穿透叶片表面上的小毛。

尽管表面活性剂可以是阴离子、阳离子或非离子的，但最经常使用的是非离子表面活性剂。“多功能”非离子表面活性剂可由醇和脂肪酸乙氧基化物组成，不带电荷并且与大多数农药相容。某些其他表面活性剂可以是阳离子(正电荷)或阴离子(负电荷)的并且是用于特殊情况下及与特殊产品一起使用的专门助剂。阴离子表面活性剂主要与酸或盐一起使用，并且是更特化的，用作分散剂和兼容剂。阳离子表面活性剂较少使用，但有一类乙氧基化脂肪胺有时与除草剂草甘膦一起使用。

硅酮-基表面活性剂由于其展着能力被越来越广泛的使用。这些表面活性剂中的一些是非离子表面活性剂(NIS)和硅酮的混合物，而其他完全是硅酮。NIS 和硅酮表面活性剂的组合能增强植物的吸收，从而缩短了施用和降雨间的时间。通常有两类有机硅酮表面活性剂：可溶于水的聚醚-硅酮类和可溶于油的烷基-硅酮。与聚醚-硅酮类不同，烷基-硅酮表面活性剂适用于油基喷雾，如用于昆虫防治的休眠期和夏季油基喷雾。烷基-硅酮-增强的油基喷雾可使杀虫活性达到最大，并且甚至能显著降低农药用量，从而降低在作物上的残留水平。

粘着剂助剂增加固体颗粒对靶标表面的附着。这些助剂可减少灌溉或降雨期间被洗掉的农药量。粘着剂还能减少农药的蒸发，有时能减慢农药的紫外线降解。许多助剂被配制成分展开剂-粘着剂以制备包括润湿剂和粘合剂的通用产品。

与粘着剂类似，填充剂助剂通过使农药更长期地保留在靶标区域、减慢挥发和抑制紫外线降解发挥作用。

植物渗透剂表面活性剂具有的分子构型能增强一些农药渗入植

物。此类表面活性剂可增强农药在一种植物上的渗透，而对另一种植物无作用。内吸性除草剂、生长素型除草剂和一些输导性杀菌剂因渗透作用增强而提高了活性。

当农药与液体肥料或其他农药结合时，特别是当该组合物是物理上或化学上不相容时，如当在药液箱中出现土块和/或不均匀分配时，兼容剂助剂是特别有用的。兼容剂可消除与上述情况有关的问题。

缓冲剂或 pH 调节剂助剂一般通过将 pH 稳定在较恒定的水平，可用于防止当农药的 pH 值超过大约 7.0 时会遇到的与农药的碱水解有关的问题。喷雾混合物中极端的 pH 水平可导致一些农药过早分解。这对于有机磷杀虫剂是尤其实际的，而一些除草剂在碱性情况下 (pH>7) 几小时或若干分钟内可分解成非活性化合物。例如，杀虫剂 Cygon(乐果)当混入 pH9 的水中时，在 48 分钟内就丧失了 50% 的害虫防治力。而在 pH6，需 12 小时降解才能达到上述程度。另一方面，当 pH 低于 7 时，磺酰脲(SU)除草剂易于更快速地分解。在低 pH 下，除草剂 2,4-D 是不带电的分子。在较高 pH 时，2,4-D 易于变成带阴离子或负电荷的，这能影响其在环境中的移动。叶片包膜通常具有高 pH 值，造成某些除草剂的性能变差。使用缓冲剂或酸化助剂能稳定或降低喷雾溶液的 pH 值，从而改善所用农药的稳定性。

矿物控制助剂被用于遮蔽与喷雾水中水硬度矿物有关的问题，喷雾水中的水硬度矿物可减少许多农药的效力。硬水中一般可发现矿物离子如钙盐和镁盐如碳酸盐、氯化物等。这些离子可与一些农药的活性成分结合，特别是盐-配制除草剂如 Roundup™(草甘膦)、Poast™(稀禾啉)、Pursuit™(咪唑乙烟酸)和 Liberty™(草铵膦)，导致较差的杂草防治。使用水质调节或矿物控制助剂为硬水矿物提供一些物质，使硬水矿物与除除草剂以外的其他物质结合。此外，一些硫酸铵-基助剂可用于消除硬水问题。

由于漂移是液滴粒径的函数，直径 100 微米或更小的液滴易于漂移远离靶标区域，因此漂移阻滞剂助剂能通过增加液滴平均粒径改善农药喷雾的正确(on-target)位置。

消泡剂助剂用于控制经常存在于一些药液箱中由于所用表面活性剂和药液箱搅拌系统类型而产生的泡沫或泡沫状头，所述泡沫或泡沫状头可通过添加少量泡沫抑制剂而减少或消除。

增稠剂制剂能增加喷雾混合物的粘度，从而在喷雾混合物沉积到靶标区后控制漂移或缓慢蒸发。

油基助剂已得到广泛应用，特别是用于防治禾本科杂草。有三类油基助剂：作物油(crop oils)、作物油浓缩物(COC)和蔬菜油(vegetable oils)。作物油助剂是链烷烃基石油醚油的衍生物。作物油通常是95-98%油和1-2%表面活性剂/乳化剂。作物油能促进农药喷雾渗透通过蜡状植物表皮或通过昆虫的几丁质硬壳。作物油还在帮助溶解水溶性较小的除草剂如 Poast™(稀禾啉)、Fusilade™(吡氟禾草灵)和莠去津方面起重要作用。与和除草剂一起使用相比，传统的作物油更经常用于昆虫和病害防治。作物油浓缩物(COC)是作物油(80-85%)和非离子表面活性剂(15-20%)的混合物。非离子表面活性剂在此混合物中的用途是乳化喷雾溶液中的油和降低整个喷雾溶液的表面张力。当增强蔬菜油的亲脂性后，则蔬菜油能发挥最好的作用，达到此效果的一种常规方法是通过酯化常规的种子油如油菜籽油、大豆油和棉籽油。甲基化种子油(MSO)在性能上可与作物油浓缩物匹敌，它们都能增加农药的渗透。此外，还可得到利用硅酮的展着性和MSO的渗透性的硅酮-基MSO。

特殊目的或应用助剂被用于补偿或纠正与混合和施用有关的某些情况如喷雾溶液中的杂质、极端的pH水平、漂移和农药与液体肥料间的相容性问题。这些助剂包括酸化剂、缓冲剂、水质调节剂、消泡剂、兼容剂和漂移抑制剂。

肥料-基助剂，特别是氮-基液体肥料已常常被添加到喷雾溶液中以增加除草剂活性。研究显示向喷雾混合物中添加硫酸铵能增强对多种难以杀死的阔叶杂草的除草活性。含铵氮的肥料已增加了某些极性的弱酸除草剂如 Accent™(烟嘧磺隆)、Banvel™(麦草畏)、Blazer™(三氟羧草醚)、Roundup™(草甘膦)、Basagran™(灭草松)、Poast™(稀禾

啶)、Pursuit™ (咪唑乙烟酸)和 2,4-D 胺的效力。早期的肥料-基助剂由每 100 加仑喷雾体积 17 磅无水(spray-grade)硫酸铵(AMS)(2%)组成。对这些助剂的研究显示当喷雾水含较大量的某些硬水离子如钙离子、钠离子和镁离子时, Roundup™的吸收是最显著的。据认为肥料中的离子固定住硬水离子, 从而增强了除草作用。

多官能酸还经常用于农药制剂作为 pH 缓冲剂和螯合剂。许多种多官能酸是本领域技术人员已知的, 下列示范性列举并非旨在以任何方式限制可包含在本发明的助剂组合物或农药组合物中的可能的多官能酸: 邻苯二甲酸、异酞酸、对苯二甲酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、苯连三酸、苯偏三酸、苯均三酸、磷酸和硫酸。

因此, 在本说明书和所附权利要求书中使用的“农业助剂”表示本领域技术人员认为可用作与农药的制剂和/或使用相关的助剂材料的任何物质, 并且包括属于上述各种特定种类的助剂的所有物质。

农药制剂

下列混合物是通过机械混合各成分直至得到均匀溶液来制备的:

实施例 1

草甘膦(62%)	68.0
SURFONIC® T-5	5.0
SURFONIC® ADA-170	5.0
水	14.0
二甘醇	8.0
总计	100.0

实施例 2

草甘膦(62%)	68.0
SURFONIC® T-5	4.0
SURFONIC® ADA-170	4.0
柠檬酸	2.0
水	14.0

二甘醇	8.0
总计	100.0

助剂组合物

SURFONIC [®] ADA-170	75.00
TERIC [®] 204	25.00
总计	100.00

SURFONIC[®] T-5 是平均 5-摩尔 EO 的牛油脂肪胺乙氧基化物，可自 Huntsman Petrochemical Corporation, Austin, Texas 买到。SURFONIC[®] ADA-170 是乙二胺烷氧基化物，可自 Huntsman Petrochemical Corporation, Austin, Texas 买到。TERIC[®] 204 是牛油脂肪胺乙氧基化物，可自 Huntsman chemical Company Australia Pty Ltd. 买到。为了得到本发明的助剂组合物，仅需使用常规的混合设备将各成分混合直至形成均匀混合物。

使用温室测试规程评估了作为与草甘膦一起使用的助剂组合物的若干混合物。草甘膦浓缩物是按照表 1 的配方用 7.5w/w% 表面活性剂配制的：

成分	含量 w/w%
草甘膦 IPA 盐(62.0% a.i.)	66.1
表面活性剂混合物	7.5
水	26.4

表 1 - 草甘膦浓缩物制剂

以 10 加仑/英亩的喷雾量施用草甘膦制剂，草甘膦制剂的用量是 16 盎司/英亩。进行四次重复，并且在处理后 21 天(DAT)时记录目测坏死情况。苘麻(*Abutilon Theophrasti Medik.*)在 4-6 英寸阶段喷药，藜(*Chenopodium Album L.*)在 4-7 英寸阶段喷药。测试的各助剂表面活性剂化学列于表 2:

助剂样本	表面活性剂化学	疏水物	环氧乙烷摩尔数	环氧丙烷摩尔数
A	聚烯化氧烷基胺	牛油脂肪胺	15	0
B	丙氧基化、乙氧基化 聚烯化氧烷基二胺	乙二胺	22	4
C	乙氧基化、丙氧基化 聚烯化氧烷基二胺	乙二胺	22	4
D	乙氧基化、烷氧基化 聚烯化氧烷基二胺	乙二胺	22	4
E	聚醚胺烷氧基化物	烷基醚胺	5	2

表 2 - 各助剂表面活性剂化学

表 3 显示聚烯化氧烷基胺助剂与聚烯化氧烷基二胺助剂的混合物的杂草杀死性能与单一成分的效力的比较:

助剂样本化学	草甘膦制剂 浊点(°C)	苘麻防治率(%) 21DAT	藜防治率(%) 21DAT	平均杂草 防治率
A	-	71	67	69
B	-	70	50	60
D	-	70	55	63
67%B+33%A	89	87	78	83*
67%D+33%A	82	79	69	74

表 3 - 聚烯化氧烷基胺与聚烯化氧烷基二胺混合物的效力

* = 最优选实施方案

表 4 显示聚醚胺烷氧基化物助剂与聚烯化氧烷基二胺助剂的混合物的杂草杀死性能与单一成分的效力的比较:

助剂样本化学	草甘膦制 剂浊点(°C)	苘麻防治率(%) 21DAT	藜防治率(%) 21DAT	平均杂草 防治率
C	87	77	59	68
E	93	69	79	74
67%C+33%E	95	90	74	82

表 4 - 聚醚胺与聚烯化氧烷基二胺混合物的效力

表 3 和 4 中显示有一些协同作用。助剂化学混合物的总效力大于任何单一成分。基于助剂混合物的草甘膦制剂的高浊点显示这些产品能成功地含有较高浓度的草甘膦。市售产品的浊点低至 60℃，因此提高基于这些混合物的产品中草甘膦含量的尚有余地。

对上述混合物进行玉米胚试验以评价刺激潜力。所有混合物都测定为非刺激性的。根据乙氧基化程度，聚烯化氧烷基胺助剂本身被分类为中度到强烈的刺激性。聚烯化氧烷基二胺助剂可与聚烯化氧烷基胺助剂混合以降低混合物刺激性、提高草甘膦含量潜力和仍然产生高效。

效力和配方数据与毒性结果结合显示本发明公开的助剂混合物可以用于开发结合高效、高农药浓度和低毒于一身的新型草甘膦制剂。

必须考虑到尽管本发明已公开和描述了某些实施方案，但应理解在本领域普通技术人员阅读和理解了本说明书及其所附权利要求书后，能产生基本相当的结果的对本发明的替换和修改对本领域普通技术人员而言是显而易见的。因此，本发明的范围包括所有上述替换和修改，并且仅由下文的权利要求的范围所限定。