

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510022992.9

[51] Int. Cl.

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 43/54 (2006.01)

A01N 43/78 (2006.01)

A01N 57/10 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100361574C

[22] 申请日 2002.6.10

[21] 申请号 200510022992.9

分案原申请号 02812371.9

[30] 优先权

[32] 2001.6.21 [33] DE [31] 10129855.2

[73] 专利权人 拜尔农作物科学股份公司

地址 德国蒙海姆

[72] 发明人 R·弗梅尔 P·鲍尔

F·罗森费尔德特

[56] 参考文献

CN1245076C 2006.3.15

CN1075846A 1993.9.12

EP456198A 1991.11.13

审查员 索 翌

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 李连涛

权利要求书 3 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

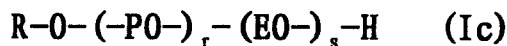
油基的混悬液浓缩物

[57] 摘要

本发明涉及新的油基混悬液浓缩物，其中含有至少一种在室温下为固态的农业化学活性物质，至少一种渗透促进剂，至少一种植物油，至少一种非离子表面活性剂或分散助剂和/或至少一种阴离子表面活性剂或分散助剂，和任选一种或多种选自乳化剂、防沫剂、防腐剂、抗氧剂、染料和/或惰性填料。本发明还涉及制备本发明的混悬液浓缩物的方法和其用于施用所包含的农业化学活性物质的用途。

1. 油基混悬液浓缩物, 由下述组分构成:

- 至少一种在室温下为固态的农业化学活性物质,
- 至少一种渗透促进剂, 其选自具有下式的烷醇-烷氧基化物

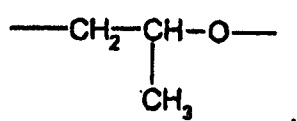


其中

R 表示 4-20 个碳原子的直链或支链烷基,

EO 表示 $-CH_2-CH_2-O-$,

PO 表示



r 表示 1 至 10 的数字, 以及

s 表示 1 至 10 的数字,

- 至少一种植物油,
- 至少一种非离子表面活性剂或分散助剂和/或至少一种阴离子表面活性剂或分散助剂, 和
- 任选一种或多种选自乳化剂、防沫剂、防腐剂、抗氧化剂、染料和/或惰性填料的添加剂;

其中

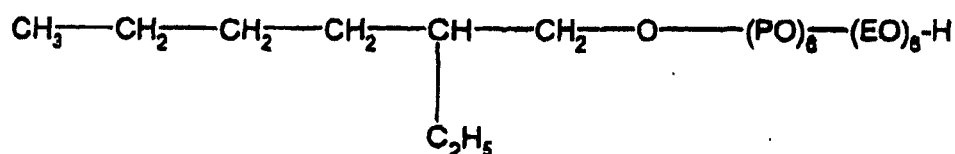
- 农业化学活性物质的含量为 5-30 重量%,
- 渗透促进剂的含量为 5-55 重量%,
- 植物油的含量为 15-55 重量%,
- 表面活性剂或分散助剂的含量为 2.5-30 重量%, 和
- 添加剂的含量为 0-25 重量%。

2. 按照权利要求 1 的混悬液浓缩物, 其特征在于所述农业化学活性物质是杀真菌剂、杀菌剂、杀虫剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀软体动物剂、除草剂、植物生长调节剂、植物营养物质和/拒斥剂。

3. 按照权利要求 1 的混悬液浓缩物, 其特征在于包含的农业化学活性物质是噻虫啉。

4. 按照权利要求 1 的混悬液浓缩物, 其特征在于包含的农业化学活性物质是噻虫啉和 β -氟氯氟菊酯。

5. 按照权利要求 1 的混悬液浓缩物, 其特征在于包含的渗透促进剂是下式的 2-乙基-己基-烷氧基化物

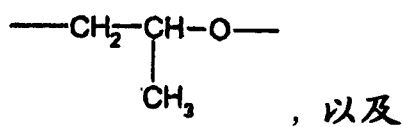


(Ic-1)

其中

EO 表示 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$,

PO 表示

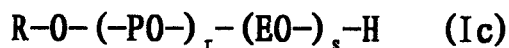


数字 8 和 6 是平均值。

6. 按照权利要求 1 的混悬液浓缩物, 其特征在于包含的植物油是向日葵油、菜油、橄榄油、蓖麻油、菜籽油、玉米仁油、棉籽油和/或豆油。

7. 按照权利要求 1 的混悬液浓缩物的制备方法, 其特征在于将

- 至少一种在室温下为固态的农业化学活性物质,
- 至少一种选自下式的烷醇-烷氧基化物渗透促进剂

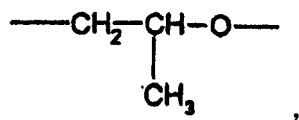


其中

R 表示 4-20 个碳原子的直链或支链烷基,

EO 表示 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$,

PO 表示



r 表示 1 至 10 的数字, 以及

s 表示 1 至 10 的数字,

- 至少一种植物油,
 - 至少一种非离子表面活性剂或分散助剂和/或至少一种阴离子表面活性剂或分散助剂, 和
 - 任选一种或多种选自乳化剂、防沫剂、防腐剂、抗氧剂、染料和/或惰性填料的添加剂,
- 相互混合并随后任选研磨得到的混悬液。

8. 按照权利要求 1 的混悬液浓缩物用于将所包含的农业化学活性物质施用于植物和/或其栖息地的用途。

油基的混悬液浓缩物

本申请是国际申请日为 2002 年 6 月 10 日（国际申请号为 PCT/EP02/06323）、进入国家阶段的申请号为 02812371.9 的发明名称为“油基的混悬液浓缩物”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明涉及农业化学活性物质的新的油基的混悬液浓缩物、该制剂的制备方法和其施用所包含的活性物质的用途。

背景技术

已知许多农业化学活性物质的不含水的混悬液浓缩物。在 EP-A 0 789 999 中描述了这类制剂，其中除了活性物质和油外，还包含各种表面活性剂以及作为增稠剂的疏水性片状铝硅酸盐的混合物，其中有的表面活性剂也用作渗透促进剂。这些制品的稳定性良好。但缺点是必须存在增稠剂，因为由此使制备复杂。此外，在各种情况下，所述增稠剂吸收一定量的加入的渗透促进剂，使其因此不能发挥其本身的作用。

此外，US-A 6 165 940 已经公开了非水混悬液浓缩物，其中除了农业化学活性物质、渗透促进剂和表面活性剂或表面活性剂-混合物外，还存在有机溶剂，其中这类合适的溶剂还可以是石蜡油或植物油酯。由这类制剂通过水稀释制备的喷雾液的生物活性和稳定性并不总是足够的。

发明内容

现已发现新的油基的混悬液浓缩物，含有

- 至少一种在室温下为固态的农业化学活性物质，
- 至少一种渗透促进剂，
- 至少一种植物油，
- 至少一种非离子表面活性剂或分散助剂和/或至少一种阴离子表面活性剂或分散助剂，和
- 任选一种或多种选自乳化剂、防沫剂、防腐剂、抗氧剂、染料和/

或惰性填料的添加剂。

此外，已发现，本发明的油基混悬液浓缩物可通过如下制备：将

- 至少一种在室温下为固体的农业化学活性物质，
- 至少一种渗透促进剂，
- 至少一种植物油，
- 至少一种非离子表面活性剂或分散助剂和/或至少一种阴离子表面活性剂或分散助剂，和
- 任选一种或多种选自乳化剂、防沫剂、防腐剂、抗氧剂、染料和/或惰性填料的添加剂

相互混合，并任选研磨得到的混悬液。

最后，已发现，本发明的油基混悬液浓缩物特别适合用于在植物上和/或其栖息地施用所包含的农业化学活性物质。

要指出的特别令人惊奇的是本发明的油基混悬液浓缩物具有很好的稳定性，尽管它不含有增稠剂。未预料到的还有，与最接近组成的已知制剂相比，它们具有明显改善的生物活性。此外，在活性方面，本发明的油基混悬液浓缩物令人惊奇地也超过除了其它组分外只含有渗透促进剂或只含有植物油的类似制剂。这种协同作用是基于上述现有技术所不能预见的。

本发明的油基混悬液浓缩物还具有很多优点。即，其制备比含有增稠剂的相应制剂的制备简单。此外的优点是，在用水稀释本发明的浓缩物时不会出现明显沉降(Auflagerung)，也不会出现麻烦的絮凝，这在相应的已知制剂中常常发生。最后，本发明的制剂对所包含的活性成分的生物活性有利，以使与现有制剂相比或者提高其活性，或者需要较少的活性化合物。

在本发明中，固态农业化学活性物质是指所有用于处理植物的常规物质，其熔点高于 20℃。可优选提及杀真菌剂、杀菌剂、杀虫剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀软体动物剂、除草剂、植物生长调节剂、植物营养物质和拒斥剂。

杀真菌剂的实例可提及：2-苯胺基-4-甲基-6-环丙基-嘧啶；2',6'-二溴-2-甲基-4'-三氟甲氧基-4'-三氟甲基-1,3-噻唑-5-甲酰基苯胺；2,6-二氯-N-(4-三氟-甲基苄基)-苯甲酰胺；(E)-2-甲氧亚氨基-N-甲基-2-(2-苯氧基苄基)-乙酰胺；8-羟基喹啉硫酸

盐；甲基-(E)-2-{2-[6-(2-氟基苯氧基)-嘧啶-4-基氧基]-苯基}-3-甲氧基丙烯酸酯；甲基-(E)-甲氧亚氨基[α -(邻甲苯基氧基)-邻甲苯基]-乙酸酯；2-苯基苯酚(OPP)、Aldimorph, 氯丙膦酸、敌菌灵、戊环唑、

苯霜灵、麦锈灵、苯菌灵、乐杀螨、联苯、双苯三唑醇、灭瘟素、糠菌素、磺嘧菌灵、粉病定、

石硫合剂、敌菌丹、克菌丹、多菌灵、萎锈灵、灭螨锰、地茂散、氯化苦、百菌清、乙菌利、硫杂灵、清菌脲、环唑醇、酯菌胺、氯环丙酰胺、

双氯酚、苄氯三唑醇、Diclofluanid、吡菌清、氯硝胺、乙霉威、噁醚唑、甲菌定、烯酰吗啉、烯唑醇、敌螨普、二苯胺、吡菌硫、灭菌磷、二噻农、多果定、敌菌酮、

克瘟散、氧唑菌、乙菌定、氯唑灵、

异噻菌醇、腈苯唑、呋菌胺、种衣酯、拌种咯、薯瘟锡、毒菌锡、福美铁、噻菌脲、氟定胺、氟噁菌、氟菌安、喹唑菌酮、氟硅唑、磺菌胺、氟酰胺、粉唑胺、灭菌丹、藻菌磷(Fosetyl-Aluminium)、四氯苯酞、麦穗宁、呋氧丙灵、拌种胺、Fenhexamid、

双胍盐、

六氯苯、己唑醇、噁霉灵、

烯菌灵、酰胺唑、双胍辛(Iminoctadin)、异稻瘟脞(IBP)、异丙定、富士一号、Iprovalicarb、

春雷霉素、铜制品, 如, 氢氧化铜、环烷酸铜、氯氧化铜、硫酸铜、氧化铜、喹啉铜、和碱式硫酸铜混合物、

锰铜混剂、代森锰锌、代森锰、噻菌胺、丙氧灭锈胺、甲霜灵、环戊唑菌、磺菌威、甲呋菌胺、代森联、噻菌胺、腈菌唑、

福美镍、异丙消、氟苯嘧啶醇、

甲呋酰胺、噁霜灵、Oxamocarb、氧化萎锈灵(Oxycarboxin)、

稻瘟酯、戊菌唑、戊菌隆、双氯苯磷、多马霉素、粉病灵、多氧霉素、噻菌灵、丙氧灵、杀菌利、百维灵、丙环唑、甲基代森锌、定菌磷、啉斑肟、二甲噻菌胺、咯嗪酮、

五氯硝基苯(PCNB)、喹氧灵、

硫和硫制剂、

戊唑醇、叶枯酞、四氯硝基苯、氟醚唑、涕必灵、噻菌腈、甲基托布津、福美双、甲基立枯磷、对甲抑菌灵、三唑酮、菌唑醇、唑菌嗪、杨菌胺、三环唑、克啉菌、氟菌唑、噻菌灵、戊叉唑菌、Trifloxystrobin,

有效霉素、烯菌酮,

代森锌、福美锌以及

2-[2-(1-氯-环丙基)-3-(2-氯苯基)-2-羟基丙基]-2,4-二氯-[1,2,4]三唑-3-硫酮。

作为杀菌剂可提及:

溴硝丙二醇、双氯酚、氯定、福美镍、春雷霉素、异噻菌酮、咪喃甲酸、土霉素、噻菌灵、链霉素、叶枯酞、硫酸铜和其它铜制剂。

作为杀虫剂/杀螨剂/杀线虫剂可提及:

阿维菌素、乙酰甲胺磷、氟丙菊酯、棉铃威、涕灭威、甲体氯氟菊酯 (Alphamethrin)、双甲脒、齐墩螨素、AZ 60541、艾扎丁、谷硫磷 A、谷硫磷 M、三唑锡,

苏金杆菌、4-溴-2-(4-氯苯基)-1-(乙氧基甲基)-5-(三氟甲基)-1H-吡咯-3-甲腈、噁虫威、丙硫克百威、杀虫磺、 β -氟氯氟菊酯、联苯菊酯、BPMC、Brofenprox、溴硫磷 A、合杀威、噻嗪酮、丁叉威 (Butocarboxin)、丁基吡啶灵 (Butylpyridaben)、

硫线磷、甲萘威、克百威、三硫磷、丁硫克百威、杀螟丹、Chloethocarb、氯氧磷、毒虫畏、氟啶脲、氯甲硫磷、N-[(6-氯-3-吡啶基)-甲基]-N'-氟基-N-甲基-乙亚胺酰胺、毒死蜱、毒死蜱 M、顺式灭虫菊 (Cis-Resmethrin)、Clopythrin、四螨嗪、杀螟腈、乙氧菊酯、氟氯氟菊酯、氯氟氟菊酯、三环锡、氯氟菊酯、灭蝇胺,

溴氟菊酯、内吸磷 M、内吸磷 S、甲基内吸磷、丁醚脲、二嗪磷、除线磷、敌敌畏、Dicliphos、百治磷、乙六磷、氟脲杀、乐果、

甲基毒虫畏、敌杀磷、乙拌磷、

Emamectin、高氟戊菊酯、苯虫威、乙硫磷、醚菊酯、灭克磷、氧嘧啶磷,

克线磷、啞螨醚、杀螨锡、杀螟硫磷、丁苯威、苯硫威、双氧威、甲氧菊酯、Fenpyrad、唑螨酯、倍硫磷、杀灭菊酯、锐劲特、氟啶

蜚脲、氟蜚脲、氟氧戊菊酯、氟虫脲、氟丙苄醚、氟胺氟菊酯、地虫磷、安果、噻唑酮磷、Fubfenprox、呋线威，

HCH、庚虫磷、氟铃脲、噻螨酮，

吡虫啉、异稻瘟净、氯唑磷、丙胺磷、异丙威、异噁唑磷、齐墩螨素，

氯氟氟菊酯、氟丙氧脲，

马拉硫磷、灭蚜磷、速灭磷、亚甲砒磷、多聚乙醛、虫螨畏、甲胺磷、杀扑磷、灭虫威、灭多虫、速灭威、米尔螨素、久效磷、Moxidectin，

二溴磷、NC 184、硝胺烯啶，

氧乐果、甲胺叉威、砒吸磷、异砒磷，

对硫磷 A、甲基对硫磷、氯菊酯、稻丰散、甲拌磷、伏杀磷、亚胺硫磷、磷胺、辛硫磷、抗蚜威、虫螨磷 A、甲基虫螨磷、丙溴磷、猛杀威、丙虫磷、残杀威、丙硫磷、发果、拒嗪酮、吡唑硫磷、打杀磷、反灭虫菊、除虫菊、哒螨酮、噻胺苯醚、蚊蝇醚，

喹噁磷，

杀抗松、硫线磷、灭虫硅醚、治螟磷、乙丙硫磷，

双苯酰肼、吡螨胺、噻丙磷(Tebupirimiphos)、氟虫隆、七氟菊酯、双硫磷、叔丁威、特丁磷、杀虫威、噻虫磷(Thiacloprid)、Thiafenox、Thiamethoxam、硫双威、久效威、甲基乙拌磷、硫磷嗪、敌贝特、四溴菊酯、四氟菊酯、苯螨噻、三唑磷、Triazuron、敌百虫、杀虫隆、混杀威，

蚜灭多、XMC、杀灭威、Zetamethrin.

杀软体动物剂可提及多聚乙醛和灭虫威。

除草剂可提及：

酰苯胺类，例如吡氟草胺和敌稗；芳基羧酸类，例如二氯皮考啉酸、麦草畏和毒莠定；芳基氧基烷酸类，例如 2,4-D、2,4-DB、2,4-DP、氟草烟、MCPA、MCPD 和定草酯；芳基氧基-苯氧基-烷酸酯类，例如氯甲草、噁唑禾草灵乙酯、吡氟禾草灵丁酯、吡氟禾草灵甲酯和喹禾灵乙酯；吡嗪酮类，例如杀草敏和达草灭；氨基甲酸酯类，例如氯苯胺灵、异苯敌草、苯敌草和苯胺灵；氯乙酰苯胺类，例如甲草胺、乙草胺、丁草胺、吡草胺、异丙甲草胺、丙草胺和毒草胺；二

硝基苯胺类, 例如黄草消、胺硝草和氟乐灵; 二苯基醚类, 例如氟锁草醚、治草醚、乙羧氟草醚、氟黄胺草消、氟硝磺酰胺、乳氟禾草灵和氟硝草醚; 脲类, 例如绿麦隆、敌草隆、伏草隆、异丙隆、利谷隆和噻唑隆; 羟胺类, 例如枯杀达、烯草酮、噻草酮、稀禾定和肟草酮; 咪唑啉酮类, 例如咪草烟、咪草酯、灭草烟和灭草嗪; 腈类, 例如溴苯腈、敌草腈和碘苯腈; 氧基乙酰胺类, 例如苯噻草胺; 磺酰基脲类, 例如磺氨黄隆、苄嘧黄隆甲酯、氯嘧黄隆乙酯、绿黄隆、醚黄隆、甲黄隆、烟嘧黄隆、氟嘧黄隆、吡嘧黄隆、噻黄隆甲酯、醚苯黄隆和苯黄隆甲酯; 硫羧氨基甲酸酯类, 例如苏达灭、草灭特、燕麦敌、EPTC、禾草畏、草达灭、苄草丹、杀草丹和野麦畏; 三嗪类, 例如莠去津、草净津、西玛津、西草净、去草净和 Terbutylazin; 三嗪酮类, 例如六嗪同、苯嗪草和赛克津; 其它类, 例如杀草强、呋草黄、噻草平、环庚草醚、异恶草酮、二氯皮考啉酸、苯敌快、氟硫草定、乙呋草黄、氟咯草酮、草铵膦、草甘膦、异恶草胺、达草止、Quinchlorac、噻草酸、草硫膦和灭草环。此外, 可提及 4-氨基-N-(1,1-二甲基乙基)-4,5-二氢-3-(1-methyl 乙基)-5-氧代-1H-1,2,4-三唑-1-甲酰胺和苯甲酸-2-((((4,5-二氢-4-甲基-5-氧代-3-丙氧基-1H-1,2,4-三唑-1-基)羰基)氨基)磺酰基)-甲基酯。

植物生长调节剂的实例可提及 Chlorcholinchlorid 和乙烯利。

植物营养物质的实例可提及用于给植物提供大量和/或微量营养物质的常规无机和有机肥料。

拒斥剂的实例可提及二乙基甲苯基酰胺 (Diethyltolylamid)、乙基己二醇和避蚊酮。

本发明中合适的渗透促进剂可以是常用于改进农业化学活性化合物渗透进入植物的所有物质。优选式 (I) 的烷醇烷氧基化物



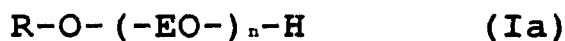
其中

R 表示 4-20 个碳原子的直链或支链烷基,

AO 表示环氧乙烷基、环氧丙烷基、环氧丁烷基或表示环氧乙烷基和环

氧丙烷基或环氧丁烷基的混合物, 和
m 表示 2 - 30 的数字。

特别优选的一组渗透促进剂是式 (Ia) 的烷醇烷氧基化物



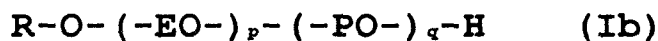
其中

R 具有上述含义,

EO 表示 $-CH_2-CH_2-O-$, 和

n 表示 2 - 20 的数。

另一组特别优选的渗透促进剂是式 (Ib) 的烷醇烷氧基化物

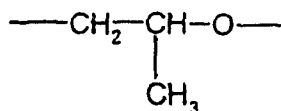


其中

R 具有上述含义,

EO 表示 $-CH_2-CH_2-O-$,

PO 表示



p 表示 1 - 10 的数, 和

q 表示 1 - 10 的数。

另一组特别优选的渗透促进剂是式 (Ic) 的烷醇烷氧基化物

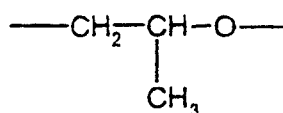


其中

R 具有上述含义,

EO 表示 $-CH_2-CH_2-O-$,

PO 表示



r 表示 1-10 的数, 和

s 表示 1-10 的数。

另一组特别优选的渗透促进剂是式 (Id) 的烷醇烷氧基化物



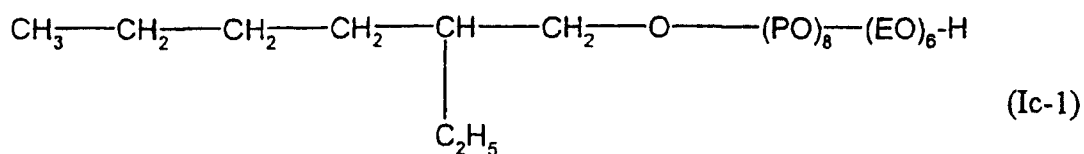
其中

t 表示 8-13 的数, 和

u 表示 6-17 的数。

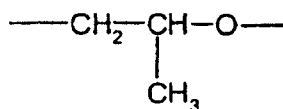
在上述给出的结构式中, R 优选表示丁基、异丁基、正戊基、异戊基、新戊基、正己基、异己基、正辛基、异辛基、2-乙基-己基、壬基、异壬基、癸基、正十二烷基、异十二烷基、月桂基、肉豆蔻基、异十三烷基、三甲基壬基、棕榈基、硬脂基或二十烷基。

式 (Ic) 的烷醇烷氧基化物的实例是下式的 2-乙基-己基-烷氧基化物



其中 EO 表示 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$,

PO 表示



数字 8 和 6 是平均值。

特别优选的式 (Id) 的烷醇烷氧基化物是其中 t 表示 9-12 和 u 表示 7-9 的那些化合物。

烷醇烷氧基化物通过上述通式进行一般定义。这些物质是具有不同链长的所述类型的物质的混合物。因此，由于这一原因计算得到的平均值也可以不是整数。

例如可提及式 (Id) 的烷醇烷氧基化物，其中
t 表示平均值 10.5，和
u 表示平均值 8.4。

所述式的烷醇烷氧基化物是已知的或者可通过已知方法制备 (参见 WO 98-35 553、WO 00-35 278 和 EP-A 0 681 865)。

可应用的植物油是所有可常用于农业化学制剂中的可得自植物的油类。例如可提及向日葵油、菜油、橄榄油、蓖麻油、菜籽油、玉米仁油、棉籽油和豆油。

本发明的油基混悬液浓缩物包含至少一种非离子表面活性剂或分散助剂和/或至少一种阴离子表面活性剂或分散助剂。

非离子表面活性剂或分散助剂可以是在农业化学制剂中常用的所有这类物质。优选可提及聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-嵌段聚合物、直链醇的聚乙二醇醚、脂肪酸与环氧乙烷和/或环氧丙烷的反应产物、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇和聚乙烯基吡咯烷酮的混合聚合物以及 (甲基) 丙烯酸和 (甲基) 丙烯酸酯的共聚物，此外，是烷基乙氧基化物和烷基芳基乙氧基化物，其可任选磷酸化和任选被碱中和，其中，例如可提及山梨醇乙氧基化物，以及聚氧基亚烷基胺 (Polyoxyalkylenamin) 衍生物。

阴离子表面活性剂可以是在农业化学制剂中常用的所有这类物质。优选烷基磺酸或烷基芳基磺酸的碱金属盐和碱土金属盐。

另一组优选的阴离子表面活性剂或分散助剂是在植物油中微溶的聚苯乙烯磺酸盐、聚乙烯基磺酸盐、萘磺酸-甲醛缩合产物的盐、萘磺酸、苯酚磺酸和甲醛的缩合产物的盐以及木素磺酸盐。

可包含于本发明制剂中的添加剂合适的是乳化剂、防沫剂、防腐剂、抗氧剂、染料和惰性填料。

优选的乳化剂是乙氧基化的壬基苯酚、烷基苯酚与环氧乙烷和/或环氧丙烷的反应产物、乙氧基化的芳基烷基苯酚，此外是乙氧基化的和丙氧基化的芳基烷基苯酚以及硫酸化的或磷酸化的芳基烷基乙氧基化物或-乙氧基-丙氧基化物，其中例如可提及脱水山梨醇衍生

物，如聚环氧乙烷-脱水山梨醇脂肪酸酯和脱水山梨醇脂肪酸酯。

合适的防沫物质可以是在农业化学制剂中常用的所有这类物质，优选硅油和硬脂酸镁。

作为防腐剂可以是在农业化学制剂中常用的所有这类物质。例如可提及 Preventol[®] (拜尔股份公司) 和 Proxel[®]。

作为抗氧剂可以是在农业化学制剂中常用的所有这类物质。优选丁基羟基甲苯。

作为染料可以是在农业化学制剂中常用的所有这类物质。例如可提及二氧化钛、炭黑、氧化锌和蓝颜料以及永久红 FGR。

作为惰性填料可以是在农业化学制剂中常用的所有不起增稠作用的这类物质。优选无机颗粒，如碳酸盐、硅酸盐和氧化物，以及有机物质，如脲-甲醛缩合物。例如可提及高岭土、金红石、二氧化硅、所谓的高分散的二氧化硅、硅胶，以及天然和合成的硅酸盐，此外是滑石。

各种组分在本发明的油基混悬液浓缩物中的含量可以在较大范围内变化，即

- 农业化学活性物质的浓度一般为 5 - 30 重量%，优选 10 - 25 重量%，
- 渗透促进剂的浓度一般为 5 - 55 重量%，优选 15 - 40 重量%，
- 植物油的浓度一般为 15 - 55 重量%，优选 20 - 50 重量%，
- 表面活性剂或分散助剂的浓度一般为 2.5 - 30 重量%，优选 5.0 - 25 重量%，和
- 填料的浓度一般为 0 - 25 重量%，优选 0 - 20 重量%。

本发明的油基混悬液浓缩物的制备通过将各组分以希望的比例相互混合进行。混入各组分的顺序是任意的。合适的是以研细的状态应用固体组分。但是也可以在混合各组分后，首先对形成的混悬液进行粗研磨，然后进行细研磨，以使平均粒径低于 20 μ m，优选其中的固体颗粒的平均粒径为 1 - 10 μ m 的混悬液浓缩物。

实施本发明方法的温度可在一定范围内变化，一般在 10 $^{\circ}$ C - 60 $^{\circ}$ C，优选在 15 $^{\circ}$ C - 40 $^{\circ}$ C 温度下进行。

用于实施本发明方法可应用于制备农业化学制剂的常规混合设备和研磨设备。

本发明的油基混悬液浓缩物是即使在高温或冷的地方较长时间储存也保持稳定，因为没有观察到结晶生成。它们可通过用水稀释成均匀的喷雾液。喷雾液的应用按常规方法进行，即，例如通过喷雾、浇灌或注入进行。

本发明油基混悬液浓缩物的用量可在较大的范围内变化。这取决于各种农业化学活性物质和其在制剂中的含量。

利用本发明的油基混悬液浓缩物可以使农业化学活性物质以特别有利的方式施用于植物和/或其栖息地。其中包含的农业化学活性物质与相应的常规制剂相比显示更好的生物活性。

通过下述实施例说明本发明。

具体实施方式

制备实施例

实施例 1

为了制备混悬液浓缩物，在室温、搅拌下，将

48.4 g 噻虫啉 (Thiacloprid)

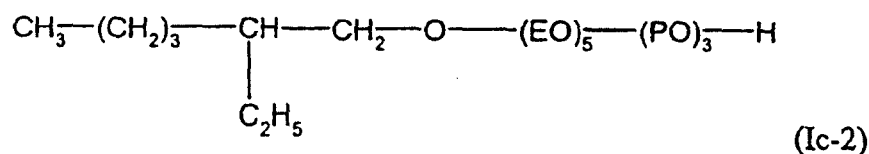
45.6 g 烷基芳基磺酸盐、乙基己醇和烷醇乙氧基化物的混合物

40.0 g 聚氧乙烯山梨醇油酸酯

0.4 g 硅油，和

0.8 g 丁基羟基甲苯，

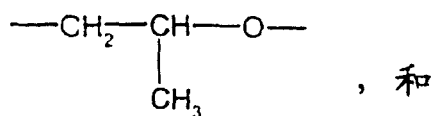
加到 88.0 g 式 Ic-2 的 2-乙基-己基-烷氧基化物



其中

EO 表示 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ，

PO 表示



数字 5 和 3 为平均值

和

176.8 g 向日葵油的混合物中，加完后，在室温下继续搅拌 10 分钟。将由此得到的均匀混悬液首先进行粗研磨，然后进行细研磨，以得到其中 90% 的固体颗粒的粒径小于 6 μm 的混悬液。

实施例 2

为了制备混悬液浓缩物，在室温、搅拌下，将

78.2 g 噻虫啉

40.0 g 烷基芳基磺酸钙、烷基苯酚乙氧基化物和石脑油-溶液的混合物

40.0 g 聚氧乙烯山梨醇油酸酯

0.4 g 硅油，和

0.8 g 丁基羟基甲苯

加到

80.0 g 式(Ic-2)的 2-乙基-己基-烷氧基化物，和

160.6 g 向日葵油

的混合物中，加完后，在室温下继续搅拌 10 分钟。将由此得到的均匀混悬液首先进行粗研磨，然后进行细研磨，以得到其中 90% 的固体颗粒的粒径小于 6 μm 的混悬液。

实施例 3

为了制备混悬液浓缩物，在室温、搅拌下，将

50.4 g 噻虫啉

27.5 g 烷基芳基磺酸盐和乙基己醇的混合物

5.25 g 简单分支的具有平均 15 个环氧乙烷基团的烷醇乙氧基化物

25.0 g 聚氧乙烯山梨醇油酸酯

0.25 g 硅油，和

0.5 g 丁基羟基甲苯

加到

50.0 g 式 (Ic-2) 的 2-乙基-己基-烷氧基化物, 和

91.1 g 向日葵油

的混合物中, 加完后, 在室温下继续搅拌 10 分钟。将由此得到的均匀混悬液首先进行粗研磨, 然后进行细研磨, 以得到其中 90% 的固体颗粒的粒径小于 6 μ m 的混悬液。

实施例 4

为了制备混悬液浓缩物, 在室温、搅拌下, 将

49.4 g 噻虫啉

23.75 g 烷基芳基磺酸盐和乙基己醇的混合物

4.5 g 简单分支的具有平均 15 个环氧乙烷基团的烷醇乙氧基化物

25.0 g 聚氧乙烯山梨醇油酸酯

0.25 g 硅油, 和

0.5 g 丁基羟基甲苯

加到

50.0 g 式 (Ic-2) 的 2-乙基-己基-烷氧基化物, 和

96.6 g 向日葵油

的混合物中, 加完后, 在室温下继续搅拌 10 分钟。将由此得到的均匀混悬液进行粗研磨, 然后进行细研磨, 以得到其中 90% 的固体颗粒的粒径小于 6 μ m 的混悬液。

实施例 5

为了制备混悬液浓缩物, 在室温、搅拌下, 将

692.54 g 噻虫啉

300.0 g 烷基芳基磺酸盐、烷醇乙氧基化物和石脑油溶液的混合物

300.0 g 聚氧乙烯山梨醇油酸酯

3.0 g 硅油, 和

6.0 g 丁基羟基甲苯

加到

600.0 g 式 (Ic-2) 的 2-乙基-己基-烷氧基化物, 和

1098.46 g 向日葵油

的混合物中，加完后，在室温下继续搅拌 10 分钟。将由此得到的均匀混悬液首先进行粗研磨，然后进行细研磨，以得到其中 90%的固体颗粒的粒径小于 6 μ m 的混悬液。

实施例 6

为了制备混悬液浓缩物，在室温、搅拌下，将

577.1 g 噻虫啉

327.5 g 烷基芳基-磺酸盐、乙基己醇和烷醇乙氧基化物的混合物

250.0 g 聚氧乙烯山梨醇油酸酯

2.5 g 硅油，和

5.0 g 丁基羟基甲苯

加到

500.0 g 式 (Ic-2) 的 2-乙基-己基-烷氧基化物，和

837.9 g 向日葵油

的混合物中，加完后，在室温下继续搅拌 10 分钟。将由此得到的均匀混悬液首先进行粗研磨，然后进行细研磨，以得到其中 90%的固体颗粒的粒径小于 6 μ m 的混悬液。

实施例 7

为了制备混悬液浓缩物，在室温、搅拌下，将

44.4 g 噻虫啉

5.6 g β -氟氯氰菊酯

49.7 g 烷基芳基磺酸盐、乙基己醇和烷醇乙氧基化物的混合物

44.0 g 聚氧乙烯山梨醇油酸酯

0.4 g 硅油，和

0.8 g 丁基羟基甲苯

加到

101.3 g 式 (Ic-2) 的 2-乙基-己基-烷氧基化物，和

193.8 g 向日葵油

的混合物中，加完后，在室温下继续搅拌 10 分钟。将由此得到的均匀混悬液首先进行粗研磨，然后进行细研磨，以得到其中 90%的固体颗粒的粒径小于 6 μ m 的混悬液。

实施例 8

为了制备混悬液浓缩物，在室温、搅拌下，将

121.0 g 噻虫啉

15.2 g β -Cycluthrin

78.6 g 烷基芳基磺酸盐、乙基己醇和烷醇乙氧基化物的混合物

60.0 g 聚氧乙烯山梨醇油酸酯

0.6 g 硅油，和

1.2 g 丁基羟基甲苯

加到

120.0 g 式 (Ic-2) 的 2-乙基-己基-烷氧基化物，和

203.4 g 向日葵油

的混合物中，加完后，在室温下继续搅拌 10 分钟。将由此得到的均匀混悬液首先进行粗研磨，然后进行细研磨，以得到其中 90% 的固体颗粒的粒径小于 6 μ m 的混悬液。

实施例 9

为了制备混悬液浓缩物，在室温、搅拌下，将

138.5 g 噻虫啉，

60.0 g 聚氧乙烯山梨醇油酸酯

12.0 g 聚苯乙烯-丙烯酸-共聚物

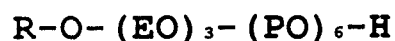
48.0 g 聚氧乙烯脂肪酸甘油酯

0.6 g 硅油，和

1.2 g 丁基羟基甲苯

加到

120.0 g 下式的烷醇-烷氧基化物

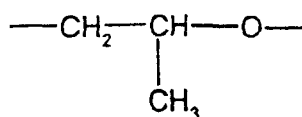


其中

R 表示具有 12 - 14 个碳原子的烷基，

EO 表示 $-CH_2-CH_2-O-$ ，

PO 表示



和

数字 3 和 6 表示平均值，和

219.7 g 菜籽油

的混合物中，加完后，在室温下继续搅拌 10 分钟。将由此得到的均匀混悬液首先进行粗研磨，然后进行细研磨，以得到其中 90% 的固体颗粒的粒径小于 6 μm 的混悬液。

应用实施例

实施例 1

稳定性试验

为测定稳定性，在各种情况下将 100 g 实施例 2 中描述的组成的混悬液浓缩物在下述温度下储存数周

-10 $^{\circ}\text{C}$ ，

室温，

+ 30 $^{\circ}\text{C}$ ，

+ 40 $^{\circ}\text{C}$

+ 54 $^{\circ}\text{C}$

变化的温度 (6 小时 -15 $^{\circ}\text{C}$ ，然后 6 小时 +30 $^{\circ}\text{C}$)。

试验结果列于下表中

表 Ia

在 -10 $^{\circ}\text{C}$ 下储存

	2 周后	4 周后	8 周后	16 周后	26 周后
沉降物体积， % [*])					99
沉淀物					无
再分散能力					良好
粒径 ^{**})，用 μm 表					5.35

示					
活性化合物含量, %					19.8

*) 沉降物体积 = 相对于样品总体积的沉降物体积。

**) 测定油相中具有 90%的固相颗粒的平均粒径。

表 Ib

在室温下储存

	2 周后	4 周后	8 周后	16 周后	26 周后
沉降物体积, %*)			97		89
沉淀物			无		无
再分散能力			良好		良好
粒径**), 用 μm 表示			5.31		5.86
活性化合物含量, %			20.1		19.6

*) 沉降物体积 = 相对于样品总体积的沉降物体积。

**) 测定油相中具有 90%的固相颗粒的平均粒径。

表 Ic

在+ 30℃下储存

	2 周后	4 周后	8 周后	16 周后	26 周后
沉降物体积, %*)			94		84
沉淀物			无		无
再分散能力			良好		良好
粒径**), 用 μm 表示			6.57		5.74
活性化合物含量, %			20.0		19.8

*) 沉降物体积 = 相对于样品总体积的沉降物体积。

**) 测定油相中具有 90%的固相颗粒的平均粒径。

表 Id

在+ 40℃下储存

	2 周后	4 周后	8 周后	16 周后	26 周后
沉降物体积, %*)		93	92	87	82

沉淀物		无	无	无	无
再分散能力		良好	良好	良好	良好
粒径**), 用 μm 表示		6.01	6.29	7.08	6.4
活性化合物含量, %		20.2	19.3	20.1	19.7

*) 沉降物体积 = 相对于样品总体积的沉降物体积。

**) 测定油相中具有 90%的固相颗粒的平均粒径。

表 Ie

在+ 54℃下储存

	2 周后	4 周后	8 周后	16 周后	26 周后
沉降物体积, %*)	96	89	83		
沉淀物	无	无	无		
再分散能力	良好	良好	良好		
粒径**), 用 μm 表示		8.81	6.61		
活性化合物含量, %	20.1	20.0	20.1		

*) 沉降物体积 = 相对于样品总体积的沉降物体积。

**) 测定油相中具有 90%的固相颗粒的平均粒径。

表 If

在变温下储存

	2 周后	4 周后	8 周后	16 周后	26 周后
沉降物体积, %*)		98	99		
沉淀物		无	无		
再分散能力		良好	良好		
粒径**), 用 μm 表示		5.62	6.17		
活性化合物含量, %		20.0	19.8		

*) 沉降物体积 = 相对于样品总体积的沉降物体积。

**) 测定油相中具有 90%的固相颗粒的平均粒径。

实施例 II

渗透试验

在该试验中通过酶解分离的苹果树叶的角质层测定了活性化合

物的渗透。

所用树叶是将处于完全发育状态的金冠 (Golden Delicious) 品种的树叶切下, 通过如下分离角质层

- 首先将底面用染料标记和穿孔的叶片用缓冲到 pH-值为 3-4 的果胶酶溶液 (0.2-2%) 通过真空渗透进行填充,
- 然后加上叠氮化钠, 和
- 保持如此处理叶片直至原始的叶片结构分解和非细胞角质层溶解。

然后, 只继续应用叶片上部的不含气孔和纤丝的叶角质层。多次交替地用水和 pH 7 的缓冲液洗涤。最后, 将得到的干净的角质层放到 Teflon 片上并用温和的空气流弄平和干燥。

下一步将如此得到的角质层膜放入不锈钢扩散池 (=传递室) 用于膜传递试验。为此, 用镊子将角质层放在涂有硅脂的扩散池边的中央并用同样涂有硅脂的环密封。如此选择安放, 使角质层结构的外侧向外, 即指向空气, 同时初始的内侧面向扩散池的内部。向扩散池中加水或者水和溶剂的混合物。

为了测定渗透, 在各种情况下, 将 9 μ l 下述组合物喷雾液施用到角质层的外侧。

喷雾液 A

0.2 g 噻虫啉

0.4 g 向日葵油

0.4 g 配制助剂

在 1 升水中。

喷雾液 B

0.2 g 噻虫啉

0.5 g 式 (Ic-2) 的 2-乙基-己基-烷氧基化物

0.3 g 配制助剂

在 1 升水中。

喷雾液 C

0.2 g 噻虫啉
 0.4 g 向日葵油
 0.2 g 式 (Ic-2) 的 2-乙基-己基-烷氧基化物
 0.2 g 配制助剂
 在 1 升水中。

喷雾液 D

0.2 g 噻虫啉
 0.3 g 配制助剂
 在 1 升水中

(由市售得到的混悬液浓缩物通过用水稀释得到)。

在各种情况下在喷雾液中应用 CIPAC-水。

在各种情况下, 在施加喷雾液后, 让水蒸发, 然后将室翻转并放入恒温浴中, 在各种情况下将硝酸钙-4-水合物-的饱和溶液放置在角质层外侧的下面。由此进行的渗透在相当空气湿度为 56 %和调节的温度为 25℃下进行。在规定的时间内用注射器取样并通过 HPLC 测定渗透的活性化合物的含量。

试验结果列于下表中。其中的数字为 8 次试验的平均值。

表 II

	活性化合物渗透, %		
	5 小时后	10 小时后	20 小时后
A	1	3	4
B	10	16	20
C	6	17	40
D			1