



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102595901 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 16

(21) 申请号 201080049481. 5

(22) 申请日 2010. 09. 03

(30) 优先权数据

61/239, 902 2009. 09. 04 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/047797 2010. 09. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/028993 EN 2011. 03. 10

(73) 专利权人 杜邦公司

地址 美国特拉华

(72) 发明人 O · W · 古切 J · H · 格林

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 张晓威

(51) Int. Cl.

A01N 43/56 (2006. 01)

A01N 25/04 (2006. 01)

A01N 25/30 (2006. 01)

A01P 7/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2008069990 A1, 2008. 06. 12, 第 37 页第
25-36 行, 表 12A、2B.

W0 2009002856 A1, 2008. 12. 31, 实施例 3,
表 A2.

US 2006111403 A1, 2006. 05. 25, 权利要求
书.

US 2008182750 A1, 2008. 07. 31, 说明书实施
例.

审查员 王廷廷

权利要求书2页 说明书30页

(54) 发明名称

N-(氰基苯基) 吡唑羧酰胺含水制剂

(57) 摘要

本发明公开了杀虫悬浮浓缩组合物, 所述杀虫悬浮浓缩组合物基于所述组合物的总重量包含按重量计:(a) 约 0.3 至约 30 % 的 3- 溴 -1-(3- 氯 -2- 吡啶基)-N-[4- 氰基 -2- 甲基 -6-[(甲氨基) 羰基] 苯基]-1H- 吡唑 -5- 甲酰胺 ;(b) 约 5 至约 70 % 的非离子环氧乙烷 - 环氧丙烷嵌段共聚物组分, 所述组分具有在 20℃ 下按重量计至少约 5 % 的水溶解度、在约 5 至约 18 范围内的亲水 - 亲脂平衡值和约 900 至约 20000 道尔顿范围内的平均分子量 ; 和 (c) 约 20 至约 95 % 的水。本发明还公开了用于防治昆虫害虫的方法, 所述方法包括用水稀释所述悬浮浓缩组合物以形成稀释的组合物, 并且使昆虫害虫或其环境与杀虫有效量的所述稀释的组合物接触。

1. 杀虫悬浮浓缩组合物,所述杀虫悬浮浓缩组合物基于所述组合物的总重量包含按重量计:

(a) 0.3 至 30% 的 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺;

(b) 5 至 70% 的非离子环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物组分,所述组分具有在 20℃ 下按重量计至少 5% 的水溶解度、在 5 至 18 范围内的亲水-亲脂平衡值和在 900 至 20000 道尔顿范围内的平均分子量;和

(c) 20 至 95% 的水。

2. 权利要求 1 的组合物,其中组分 (b) 按所述组合物的重量计为 20 至 70%。

3. 权利要求 1 和 2 中的任一项的组合物,其中所述组分 (b) 与组分 (a) 的比率按重量计为至少 1:1。

4. 权利要求 1 和 2 中的任一项的组合物,其中所述组分 (b) 的亲水-亲脂平衡值在 8 至 15 的范围内。

5. 权利要求 1 和 2 中的任一项的组合物,其中所述组分 (b) 的平均分子量在 2000 至 8000 道尔顿的范围内。

6. 权利要求 1 和 2 中的任一项的组合物,其中组分 (b) 包含一种或多种非离子环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物,所述共聚物选自泊洛沙姆、反向泊洛沙姆、泊洛沙胺和反向泊洛沙胺。

7. 权利要求 6 的组合物,其中组分 (b) 包含一种或多种选自泊洛沙姆的非离子环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物。

8. 权利要求 1 和 2 中的任一项的组合物,所述组合物还包含按重量计 0.1% 至 15% 的一种或多种生物学活性试剂,所述生物学活性试剂不是 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺。

9. 权利要求 8 的组合物,其中所述一种或多种生物学活性试剂选自:阿巴美丁、啉虫脒、氟丙菊酯、阿维菌素、印楝素、甲基谷硫磷、联苯菊酯、扑虱灵、杀螟丹、溴虫腈、氯吡硫磷、可尼丁、氟氯氰菊酯、 β -氟氯氰菊酯、三氟氯氰菊酯、 λ -三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、赛灭净、溴氰菊酯、丁醚脒、迪厄尔丁、除虫脒、乐果、呋虫胺、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、硫丹、顺式氰戊菊酯、乙虫腈、苯硫威、苯氧威、氰戊菊酯、氟虫腈、氟啉虫酰胺、氟虫酰胺、氟虫脒、氟铃脒、氟蚁腓、吡虫啉、茚虫威、虱螨脒、氰氟虫腓、乙肟威、甲氧虫酰胺、杀螨菌素肟、烟碱、烯啶虫胺、硝乙脒噻唑、双苯氟脒、草氨酰、吡蚜酮、除虫菊酯、哒螨酮、啉虫丙醚、新啉啉类杀虫剂、蚊蝇醚、理阿诺碱、多菌虫素、多杀菌素、季酮螨酯、螺甲螨酯、螺虫乙酯、虫酰胺、噻虫啉、噻虫嗪、硫双灭多威、杀虫双、啉虫酰胺、四溴菊酯、啉蚜威、杀虫脒、苏云金芽孢杆菌鳊泽亚种、苏云金芽孢杆菌库尔斯塔克亚种、核型多角体病毒和胶囊包封的苏云金芽孢杆菌 δ -内毒素。

10. 用于防治昆虫害虫的方法,所述方法包括用水稀释权利要求 1 至 9 中的任一项的组合物以形成稀释的组合物,并且使昆虫害虫或其环境与杀虫有效量的所述稀释的组合物接触。

11. 权利要求 10 的方法,其中使在昆虫害虫环境中的植物叶与杀虫有效量的所述稀释的组合物接触。

12. 权利要求 10 或权利要求 11 的方法,其中所述昆虫害虫为选自粉虱科、蚜科、稻虱科和大叶蝉科的分类学科。

N-(氰基苯基) 吡唑羧酰胺含水制剂

发明领域

[0001] 本发明涉及某些含水的悬浮浓缩组合物,所述组合物包含 3- 溴 -1-(3- 氯 -2- 吡啶基)-N-[4- 氰基 -2- 甲基 -6-[(甲氨基) 羰基] 苯基]-1H- 吡唑 -5- 甲酰胺。

[0002] 发明背景

[0003] 通常,用于保护植物的化学化合物(例如杀昆虫剂)是配制成包含一种或多种活性化合物和惰性成分(例如载体或辅剂)的组合物(制剂)。这些组合物能够以未稀释的形式或在用水稀释之后,通过使用施加给靶标植物/害虫。对于植物保护化学物质,液体制剂浓缩物是最常用的制剂,因为它们可易于度量和倾倒,并且当用水稀释时,通常形成易于喷雾的水溶液或分散体。

[0004] 一般来讲,制剂中的惰性成分不应该造成活性成分的分解或在应用时其生物活性本质上的降低,以及无植物毒性和环境上安全的。因为水非常廉价,对环境安全,并且在喷雾前还与水稀释液相容,所以水是人们尤其期望的形成液体制剂浓缩物的连续液体载体介质的制剂成分。在施用前,打算使用的制剂中的惰性成分的水稀释液应该易于溶解或分散在水中。对于液体制剂,在长时间贮藏时,惰性成分还应该不引起活性成分可感知的沉淀或晶体生长。实际上,对于包含分散于液体介质中的活性成分的固体颗粒悬浮浓缩制剂,通常包括惰性成分以促进颗粒的悬浮并延迟它们的沉降。

[0005] 某些杀昆虫剂能够在植物的维管系(如韧皮部)内传输以提供杀昆虫剂所施用的叶子之外的叶子(包括新出现的叶子)的系统性保护。此外,在植物的维管系中,人们尤其期望杀昆虫剂的杀虫浓缩物用于防治昆虫害虫,所述昆虫害虫主要通过从植物部分的内部结构(例如叶片)吸取植物的汁液来获取养料。尤其值得注意的此类昆虫害虫的实例是同翅目刺吸式害虫,诸如粉虱科成员(粉虱)、蚜科成员(蚜虫)、稻虱科成员(蜡蝉)和大叶蝉科成员(叶蝉)。

[0006] 尽管在叶肉细胞、维管系和其它组织中,杀昆虫剂活性成分的系统性分配取决于杀昆虫剂分子的物理特性(如辛醇-水分配系数,“log P”),杀昆虫剂活性成分通过叶片的外皮和表皮细胞的初始渗透和跨层转移还可取决于在所施用的组合物中的其它成分。由于叶片的外皮为蜡质,水基的组合物天性不具有润湿外皮以促进接触的倾向。可通过改善接触和粘附力的成分的杂质,并且通过可能甚至结构上修饰蜡质外皮层以有利于渗透活性成分来促进摄入。除了有利于系统性传输以外,从植物表面吸收活性成分至植物内部还可改善防水洗性。

[0007] PCT 公开 WO 2008/069990 公开了某些含水的悬浮浓缩组合物,所述含水的悬浮浓缩组合物基于所述组合物的总重量包含按重量计约 0.1 至约 50% 的一种或多种在室温下为固体的羧酰胺类杀节肢动物剂,例如 3- 溴 -1-(3- 氯 -2- 吡啶基)-N-[4- 氰基 -2- 甲基 -6-[(甲氨基) 羰基] 苯基]-1H- 吡唑 -5- 甲酰胺,约 10 至约 70% 的一种或多种与水不混溶的液体化合物(在 20℃ 下按重量计可溶解于水中至小于 2% 的程度)和约 1 至约 55% 的具有分散性能的表面活性剂组分。该公布公开包括豆油酸甲酯作为在含水的悬浮浓缩组合物中与水不混溶的液体化合物可增加抽吸式昆虫 *Bemisia argentifolii* (银叶粉虱) 的

防治并改善耐雨性（防水洗性）。

[0008] 作为矿物油和植物油的此类与水不混溶的液体化合物还可以高浓度使用以通过窒息它们来杀死某些昆虫害虫。为此目的，这些油为已知的并以休眠油、园艺油和喷雾油销售。然而，如在 2009 年 6 月公布于 Weekend Gardener Monthly Web Magazine（得自 2009 年 6 月 30 日的 <http://www.weekendgardener.net/garden-pests/dormantoil-010901.htm>）中的文章“What is Horticultural Oil and Dormant Oil？”中所述，这些油的主要局限是在一些情况下它们引起植物损害（植物毒性）。某些植物物种对这些油尤其敏感。为了最小化植物毒性的风险，这些油最好在蓓蕾开始隆起之前喷雾，并且一般不推荐在全盛的植物上喷雾这些油。商业种植者在例如水果（它们的市场价值取决于完全没有损伤）的植物生产中，同样不愿意喷雾这些油。

[0009] 尽管与水不混溶的液体化合物一般以比当单独使用时用于昆虫害虫防治的低得多的量包含在 PCT 公开 WO 2008/069990 的组合物中，人们担心在一些情况下，与水不混溶的液体化合物会引起植物毒性的可能性增加。因此，期望促进该活性成分的渗透而无需依赖与水不混溶的化合物 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺含水的悬浮浓缩组合物。此类组合物现今已被发现。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及杀虫悬浮浓缩组合物，所述杀虫悬浮浓缩组合物基于所述组合物的总重量包含按重量计：

[0012] (a) 约 0.3 至约 30% 的 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺；

[0013] (b) 约 5 至约 70% 的非离子环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物组分，所述组分具有在 20℃ 下按重量计至少约 5% 的水溶解度、在约 5 至约 18 范围内的亲水-亲脂平衡值和在和约 900 至约 20000 道尔顿范围内的平均分子量；和

[0014] (c) 约 20 至约 95% 的水。

[0015] 本发明还涉及用于防治昆虫害虫的方法，所述方法包括用水稀释所述悬浮浓缩组合物以形成稀释的组合物，并且使昆虫害虫或其环境与杀虫有效量的所述稀释的组合物接触。

[0016] 发明详述

[0017] 如本文所用，术语“包括”（comprises, comprising, includes, including）、“包含”（comprises, comprising）、“具有”（has, having）、“含有”（contains, containing）、“特征在于”或者其任何其它变型旨在涵盖非排他性的包括，以任何明确指明的限定为条件。例如，包含一系列元素的组合物、混合物、工艺或方法不必仅限于那些元素，而是可以包括未明确列出的其它元素，或此类组合物、混合物、工艺或方法的其它固有元素。

[0018] 连接短语“由... 组成”不包括任何没有指定的元素、步骤或成分。如果在权利要求中，“由... 组成”将权利要求限定为不包括所描述物质之外的物质，除非所述物质为伴随所描述物质的常见杂质。当短语“由... 组成”出现在权利要求的主体的子句中，而非紧接前序时，其仅限制在该子句中提到的元素；其它元素总体上不从权利要求中被排除。

[0019] 连接短语“基本上由... 组成”用于定义组合物或方法，所述组合物或方法除了字面公开的那些以外，还包括物质、步骤、部件、组分或元素，前提条件是这些附加的物质、步

骤、部件、组分或元素没有在很大程度上影响受权利要求书保护的本发明的一种或多种的基本特征和新颖特征。术语“基本上由... 组成”居于“包含”和“由... 组成”的中间。

[0020] 当申请人已经用开放式术语如“包含”定义了本发明或其一部分,则应易于理解(除非另外指明),说明书应被解释为还使用术语“基本上由... 组成”或“由... 组成”描述本发明。

[0021] 此外,除非有相反明确说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排它性的“或”。例如,以下任何一种情况均满足条件 A 或 B:A 是真实的(或存在的)且 B 是虚假的(或不存在的),A 是虚假的(或不存在的)且 B 是真实的(或存在的),以及 A 和 B 都是真实的(或存在的)。

[0022] 同样,涉及元素或组分实例(即次数)的数目在本发明元素或组分前的不定冠词“一个”或“一种”旨在是非限制性的。因此,应将“一个”或“一种”理解为包括一个或至少一个,并且元素或组分的词语单数形式也包括复数指代,除非有数字明显表示单数。

[0023] 在本公开和权利要求的背景下,保护叶子免受食植性昆虫害虫的侵害是指保护叶子免受由昆虫害虫引起的损害或伤害。保护通过防治昆虫害虫来实现。术语“叶子”是指暴露在地面上的植物部分。因此,叶子包括叶片、茎秆、分枝、花、果实和蓓蕾。防治昆虫害虫可包括杀死昆虫害虫,妨碍其生长、发育或繁殖,和/或抑制其进食。在本公开和权利要求中,术语“杀虫的”和“杀虫地”涉及昆虫防治的任何形式。

[0024] 术语“悬浮浓缩组合物”和衍生术语例如“杀虫悬浮浓缩组合物”是指包含分散在连续液相中的活性成分的细分固体颗粒的组合物。所述颗粒保持同一性,并且在物理上可以与连续液相分开。连续液相的粘度可从低到高变化,并且实际上可为如此高以至于引起悬浮浓缩组合物具有凝胶样或糊剂样的稠度。

[0025] 术语“粒度”是指颗粒的等量球形直径,即与颗粒围合相同体积的球的直径。“中值粒度”为相应颗粒的一半比中值粒度更大且一半更小的粒度。关于粒度分布,颗粒的百分比还可基于体积(例如“至少 95% 的所述颗粒小于约 10 微米”是指至少 95% 颗粒的聚集体体积由具有等量球形直径小于约 10 微米的颗粒组成)。粒度分析的原理为本领域的技术人员所熟知;关于提供概述的技术文献,参见 A. Rawle, “Basic Principles of Particle Size Analysis”(document MRK034, Malvern Instruments Ltd. 出版, Malvern, Worcestershire, UK)。呈粉末形式的颗粒的体积分布可通过此类技术,如 Low Angle Laser Light Scattering(也称为 LALLS 和激光衍射)方便地测量,所述技术依赖衍射角与粒度成反比的事实。可商购获得的适用于使用 LALLS 分析呈粉末形式的颗粒的体积分布的仪器包括 Mastersizer 2000 (Malvern Instruments)。

[0026] 在本公开和权利要求中,“E0/P0”为“环氧乙烷-环氧丙烷”的缩写。在百分比范围内,如果百分比符号“%”仅在限定范围的第二个数字后面出现,那么它是指限定范围的两个数字。例如,“约 0.3 至约 30%”是指“约 0.3% 至约 30%”。

[0027] 本发明的实施方案包括:

[0028] 实施方案 1:描述于发明概述中的组合物,其中组分(a)(即 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺)按所述组合物的重量计为至少约 1%。

[0029] 实施方案 2:实施方案 1 的组合物,其中组分(a)按所述组合物的重量计为至少约

2%。

[0030] 实施方案 3:实施方案 2 的组合物,其中组分 (a) 按所述组合物的重量计为至少约 5%。

[0031] 实施方案 4:描述于发明概述或实施方案 1 至 3 中的任一项的组合物,其中组分 (a) 按所述组合物的重量计不超过约 20%。

[0032] 实施方案 5:实施方案 4 的组合物,其中组分 (a) 按所述组合物的重量计不超过约 15%。

[0033] 实施方案 6:描述于发明概述或实施方案 1 至 5 中的任一项的组合物,其中至少约 90%的组分 (a) 以固体颗粒存在于所述组合物中。

[0034] 实施方案 7:实施方案 6 的组合物,其中至少约 95%的组分 (a) 以固体颗粒存在于所述组合物中。

[0035] 实施方案 8:实施方案 7 的组合物,其中至少约 98%的组分 (a) 以固体颗粒存在于所述组合物中。

[0036] 实施方案 9:实施方案 6 至 8 中的任一项的组合物,其中按重量计超过 95%的颗粒具有小于约 $10\mu\text{m}$ 的粒度。

[0037] 实施方案 10:实施方案 6 至 9 中的任一项的组合物,其中颗粒的中值粒度不超过约 $4\mu\text{m}$ 。

[0038] 实施方案 11:实施方案 10 的组合物,其中颗粒的中值粒度不超过约 $3\mu\text{m}$ 。

[0039] 实施方案 12:实施方案 11 的组合物,其中颗粒的中值粒度不超过约 $2\mu\text{m}$ 。

[0040] 实施方案 13:实施方案 6 至 12 中的任一项的组合物,其中颗粒的中值粒度为至少约 $0.1\mu\text{m}$ 。

[0041] 实施方案 13a:实施方案 13 的组合物,其中颗粒的中值粒度为至少约 $0.4\mu\text{m}$ 。

[0042] 实施方案 14:描述于发明概述或实施方案 1 至 13a 中的任一项的组合物,其中组分 (b) (即非离子环氧乙烷-环氧丙烷 (EO/PO) 嵌段共聚物组分) 在 20°C 下具有至少约 10%的水溶解度。

[0043] 实施方案 15:描述于发明概述或实施方案 1 至 14 中的任一项的组合物,其中组分 (b) 具有至少约 6 的亲水-亲脂平衡 (HLB) 值。

[0044] 实施方案 16:实施方案 15 的组合物,其中组分 (b) 具有至少约 7 的 HLB 值。

[0045] 实施方案 17:实施方案 16 的组合物,其中组分 (b) 具有至少约 8 的 HLB 值。

[0046] 实施方案 18:描述于发明概述或实施方案 1 至 17 中的任一项的组合物,其中组分 (b) 具有不超过约 17 的 HLB 值。

[0047] 实施方案 19:实施方案 18 的组合物,其中组分 (b) 具有不超过约 16 的 HLB 值。

[0048] 实施方案 20:实施方案 19 的组合物,其中组分 (b) 具有不超过约 15 的 HLB 值。

[0049] 实施方案 21:描述于发明概述或实施方案 1 至 20 中的任一项的组合物,其中组分 (b) (即非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分) 具有至少约 1000 道尔顿的平均分子量。

[0050] 实施方案 22:实施方案 21 的组合物,其中组分 (b) 具有至少约 2000 道尔顿的平均分子量。

[0051] 实施方案 23:描述于发明概述或实施方案 1 至 22 中的任一项的组合物,其中组分 (b) 具有不超过约 15000 道尔顿的平均分子量。

[0052] 实施方案 24 :实施方案 23 的组合物,其中组分 (b) 具有不超过约 10000 道尔顿的平均分子量。

[0053] 实施方案 24a :实施方案 24 的组合物,其中组分 (b) 具有不超过约 8000 道尔顿的平均分子量。

[0054] 实施方案 25 :实施方案 24a 的组合物,其中组分 (b) 具有不超过约 7000 道尔顿的平均分子量。

[0055] 实施方案 26 :描述于发明概述或实施方案 1 至 25 中的任一项的组合物,其中组分 (b) (即非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分) 按所述组合物的重量计为至少约 10%。

[0056] 实施方案 27 :实施方案 26 的组合物,其中组分 (b) 按所述组合物的重量计为至少约 15%。

[0057] 实施方案 28 :实施方案 27 的组合物,其中组分 (b) 按所述组合物的重量计为至少约 20%。

[0058] 实施方案 29 :描述于发明概述或实施方案 1 至 28 中的任一项的组合物,其中组分 (b) 按所述组合物的重量计不超过约 60%。

[0059] 实施方案 30 :实施方案 29 的组合物,其中组分 (b) 按所述组合物的重量计不超过约 50%。

[0060] 实施方案 31 :描述于发明概述或实施方案 1 至 30 中的任一项的组合物,其中组分 (b) 和组分 (a) 按重量计为至少约 1 : 1 的组分 (b) 与组分 (a) 的比率。

[0061] 实施方案 32 :实施方案 31 的组合物,其中组分 (b) 与组分 (a) 的比率为至少约 2 : 1。

[0062] 实施方案 33 :实施方案 32 的组合物,其中组分 (b) 与组分 (a) 的比率为至少约 4 : 1。

[0063] 实施方案 34 :实施方案 33 的组合物,其中组分 (b) 与组分 (a) 的比率为至少约 8 : 1。

[0064] 实施方案 35 :描述于发明概述或实施方案 1 至 34 中的任一项的组合物,其中组分 (b) 和组分 (a) 按重量计为不超过约 20 : 1 的组分 (b) 与组分 (a) 的比率。

[0065] 实施方案 36 :实施方案 35 的组合物,其中组分 (b) 与组分 (a) 的比率为不超过约 15 : 1。

[0066] 实施方案 37 :描述于发明概述或实施方案 1 至 36 中的任一项的组合物,其中组分 (b) 包含一种或多种非离子 EO/PO 嵌段共聚物,所述共聚物选自泊洛沙姆、反向泊洛沙姆、泊洛沙胺和泊洛沙胺。

[0067] 实施方案 38 :实施方案 37 的组合物,其中组分 (b) 包含一种或多种选自泊洛沙姆和泊洛沙胺的非离子 EO/PO 嵌段共聚物。

[0068] 实施方案 39 :实施方案 37 的组合物,其中组分 (b) 包含一种或多种选自泊洛沙姆和反向泊洛沙姆的非离子 EO/PO 嵌段共聚物。

[0069] 实施方案 40 :实施方案 38 或 39 的组合物,其中组分 (b) 包含一种或多种选自泊洛沙姆的非离子 EO/PO 嵌段共聚物。

[0070] 实施方案 41 :实施方案 40 的组合物,其中组分 (b) 基本上由一种或多种泊洛沙姆组成。

[0071] 实施方案 42 :实施方案 40 或 41 的组合物,其中泊洛沙姆具有聚氧丙烯链,所述聚氧丙烯链具有至少约 900 道尔顿的平均分子量。

[0072] 实施方案 43 :实施方案 42 的组合物,其中所述聚氧丙烯链具有至少约 1200 道尔顿的平均分子量。

[0073] 实施方案 44 :实施方案 40 至 43 中的任一项的组合物,其中所述泊洛沙姆具有聚氧丙烯链,所述聚氧丙烯链具有不超过约 9000 道尔顿的平均分子量。

[0074] 实施方案 45 :实施方案 44 的组合物,其中所述聚氧丙烯链具有不超过约 4000 道尔顿的平均分子量。

[0075] 实施方案 46 :实施方案 45 的组合物,其中所述聚氧丙烯链具有不超过约 3000 道尔顿的平均分子量。

[0076] 实施方案 47 :实施方案 46 的组合物,其中所述聚氧丙烯链具有不超过约 2000 道尔顿的平均分子量。

[0077] 实施方案 48 :实施方案 40 至 47 中的任一项的组合物,其中所述泊洛沙姆具有按重量计至少约 10%的聚氧乙烯含量。

[0078] 实施方案 49 :实施方案 48 的组合物,其中所述聚氧乙烯含量按重量计为至少约 20%。

[0079] 实施方案 50 :实施方案 37 至 49 中的任一项的组合物,其中所述泊洛沙姆、泊洛沙胺、反向泊洛沙姆和反向泊洛沙胺具有按重量计不超过约 50%的聚氧乙烯含量。

[0080] 实施方案 51 :描述于发明概述或实施方案 1 至 50 中的任一项的组合物,其中组分(c) (即水) 按所述组合物的重量计为至少约 25%。

[0081] 实施方案 52 :实施方案 51 的组合物,其中组分(c) 按所述组合物的重量计为至少约 30%。

[0082] 实施方案 53 :实施方案 52 的组合物,其中组分(c) 按所述组合物的重量计为至少约 35%。

[0083] 实施方案 54 :实施方案 53 的组合物,其中组分(c) 按所述组合物的重量计为至少约 40%。

[0084] 实施方案 55 :描述于发明概述或实施方案 1 至 54 中的任一项的组合物,其中组分(c) 按重量计不超过约 55%。

[0085] 实施方案 56 :实施方案 55 的组合物,其中组分(c) 按重量计不超过约 50%。

[0086] 实施方案 57 :描述于发明概述或实施方案 1 至 56 中的任一项的组合物还包含(d) 按重量计至多约 10%的附加表面活性剂组分。

[0087] 实施方案 58 :实施方案 57 的组合物,其中组分(d) (即附加表面活性剂组分) 按所述组合物的重量计为至少约 0.01%。

[0088] 实施方案 58a :实施方案 58 的组合物,其中组分(d) 按所述组合物的重量计为至少约 0.1%。

[0089] 实施方案 59 :实施方案 58a 的组合物,其中组分(d) 按所述组合物的重量计为至少约 1%。

[0090] 实施方案 60 :实施方案 59 的组合物,其中组分(d) 按所述组合物的重量计为至少约 2%。

[0091] 实施方案 61 :发明概述或实施方案 57 至 60 中的任一项的组合物,其中组分 (d) 按所述组合物的重量计不超过约 8%。

[0092] 实施方案 62 :实施方案 61 的组合物,其中组分 (d) 按所述组合物的重量计不超过约 6%。

[0093] 实施方案 63 :实施方案 62 的组合物,其中组分 (d) 按所述组合物的重量计不超过约 4%。

[0094] 实施方案 64 :描述于发明概述或实施方案 1 至 63 中的任一项的组合物还包含 (e) 按重量计至多约 25% 的一种或多种生物学活性试剂,所述生物学活性试剂不是 3- 溴 -1-(3- 氯 -2- 吡啶基)-N-[4- 氰基 -2- 甲基 -6-[(甲氨基) 羰基] 苯基]-1H- 吡唑 -5- 甲酰胺(氰虫酰胺)。

[0095] 实施方案 65 :实施方案 64 的组合物,其中组分 (e) (即不是氰虫酰胺的生物学活性试剂) 按所述组合物的重量计为至少约 0.1%。

[0096] 实施方案 66 :实施方案 65 的组合物,其中组分 (e) 按所述组合物的重量计为至少约 1%。

[0097] 实施方案 67 :发明概述或实施方案 64 至 66 中的任一项的组合物,其中组分 (e) 按所述组合物的重量计不超过约 20%。

[0098] 实施方案 68 :实施方案 67 的组合物,其中组分 (e) 按所述组合物的重量计不超过约 15%。

[0099] 实施方案 69 :实施方案 68 的组合物,其中组分 (e) 按所述组合物的重量计不超过 10%。

[0100] 实施方案 70 :实施方案 64 至 69 中的任一项的组合物,其中组分 (e) 选自不是生物有机体的生物学活性试剂(即不包括例如病毒、细菌和真菌)。

[0101] 实施方案 71 :实施方案 64 至 70 中的任一项的组合物,其中组分 (e) 包含至少一种杀昆虫剂或杀螨剂。

[0102] 实施方案 72 :实施方案 64 至 71 中的任一项的组合物,其中组分 (e) 包含至少一种杀真菌剂或杀菌剂。

[0103] 实施方案 73 :描述于发明概述或实施方案 1 至 63 中的任一项的组合物,所述组合物不包含不是氰虫酰胺的生物学活性试剂。

[0104] 实施方案 74 :描述于发明概述或实施方案 1 至 73 中的任一项的组合物还包含 (f) 按重量计至多约 15% 的一种或多种附加制剂成分。

[0105] 实施方案 75 :实施方案 74 的组合物,其中组分 (f) (即附加制剂成分) 按所述组合物的重量计为至少约 0.01%。

[0106] 实施方案 75a :实施方案 75 的组合物,其中组分 (f) 按所述组合物的重量计为至少约 0.1%。

[0107] 实施方案 76 :实施方案 74、75 和 75a 中的任一项的组合物,其中组分 (f) 包含至少一种选自防冻剂、防腐剂、增稠试剂和化肥的制剂成分。

[0108] 实施方案 77 :实施方案 76 的组合物,其中组分 (f) 包含至少一种选自防冻剂的制剂成分。

[0109] 实施方案 78 :实施方案 77 的组合物,其中防冻剂选自乙二醇、二甘醇、丙二醇、双

丙二醇、甘油、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇和分子量在约 200 至约 1000 道尔顿范围内的聚乙二醇。

[0110] 实施方案 79 : 实施方案 78 的组合物, 其中所述防冻剂选自乙二醇和丙二醇。

[0111] 实施方案 80 : 实施方案 76 至 79 中的任一项的组合物, 其中防冻剂与水 (即组分 (c)) 的重量比为在约 1 : 5 至约 1 : 20 范围内。

[0112] 实施方案 81 : 实施方案 76 至 79 中的任一项的组合物, 其中组分 (f) 按所述组合物的重量计以约 0.01% 至约 1% 的量包含一种或多种防腐剂。

[0113] 实施方案 82 : 实施方案 76 至 80 中的任一项的组合物, 其中组分 (f) 按所述组合物的重量计以约 0.1% 至约 1% 的量包含一种或多种增稠试剂。

[0114] 实施方案 83 : 描述于发明概述或实施方案 1 至 82 中的任一项的组合物, 其中所述组合物包含按重量计不超过约 5% 的与水不混溶的液体化合物。

[0115] 实施方案 84 : 实施方案 83 的组合物, 其中所述组合物包含按重量计不超过约 2% 的与水不混溶的液体化合物。

[0116] 实施方案 85 : 实施方案 84 的组合物, 其中所述组合物包含按重量计不超过约 1% 的与水不混溶的液体化合物。

[0117] 实施方案 86 : 实施方案 85 的组合物, 其中所述组合物包含按重量计不超过约 0.1% 的与水不混溶的液体化合物。

[0118] 实施方案 87 : 描述于发明概述或实施方案 1 至 86 中的任一项的组合物, 其中组分 (b) 完全溶解于组分 (c)。

[0119] 实施方案 88 : 描述于发明概述或实施方案 1 至 87 中的任一项的组合物, 其中所述组合物包含单一的液相。

[0120] 实施方案 89 : 实施方案 88 的组合物, 其中所述单一的液相由组分 (b) 和 (c) 形成。

[0121] 实施方案 90 : 实施方案 88 或 89 的组合物, 其中所述单一的液相包含组分 (b) 和 (c)。

[0122] 实施方案 91 : 实施方案 88 至 90 中的任一项的组合物, 其中组分 (a) 的颗粒分散于单一的液相中。

[0123] 实施方案 92 : 用于防治昆虫害虫的方法, 所述方法包括用水稀释描述于发明概述或实施方案 1 至 91 中的任一项的组合物以形成稀释的组合物, 并用使昆虫害虫或其环境与杀虫有效量的所述稀释的组合物接触。

[0124] 实施方案 93 : 实施方案 92 所述的方法, 其中使在昆虫害虫环境中的植物叶与杀虫有效量的所述稀释的组合物接触。

[0125] 实施方案 94 : 用于保护植物叶子免受食植性昆虫害虫的侵害的方法, 所述方法包括使所述叶子与杀虫有效量的实施方案 92 的稀释的组合物接触。

[0126] 实施方案 95 : 实施方案 92 至 94 中的任一项的方法, 其中所述昆虫害虫为选自粉虱科、蚜科、稻虱科和大叶蝉科的分属学科。

[0127] 实施方案 96 : 实施方案 92 至 95 中的任一项的方法, 其中所述昆虫害虫为刺吸式害虫 (即通过刺穿并吸取植物叶中营养素进食)。

[0128] 本发明的实施方案可以任何方式组合。此类组合的实例为描述于发明概述中的组合物, 所述组合物包含按重量计 (a) 约 5 至约 15% 的 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰

基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺;(b)约20至约60%的非离子E0/P0嵌段共聚物组分,所述组分具有在20℃下按重量计至少约5%的水溶解度、在约5至约17范围内的HLB值和约2000至约10000道尔顿范围内的平均分子量;(c)约30至约50%的水;任选的(d)约0.1至约6%的附加表面活性剂组分;任选的(e)约0.1%至约15%的一种或多种生物学活性试剂,所述生物学活性试剂不是3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺;和任选的(f)约0.1%至约10%的一种或多种附加制剂成分。

[0129] 值得注意的是,杀虫悬浮浓缩组合物基于所述组合物的总重量按重量计基本上由以下组成:

[0130] (a)约0.3至约30%的3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺;

[0131] (b)约5至约70%的非离子环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物组分,所述组分具有在20℃下按重量计至少约5%的水溶解度、在约5至约18范围内的亲水-亲脂平衡值和约900至约20000道尔顿范围内的平均分子量;

[0132] (c)约20至约95%的水;

[0133] (d)按重量计0至约10%的附加表面活性剂组分;

[0134] (e)0至约25%的一种或多种生物学活性试剂,所述生物学活性试剂不是3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺;和

[0135] (f)0至约10%的一种或多种附加制剂成分。

[0136] 上述实施方案、本文所述的其它实施方案和它们的组合还涉及描述为“基本上由所说明的成分组成”的该杀虫悬浮浓缩组合物。更具体地描述,使用上述实施方案组合的该组合物的实例为杀虫悬浮浓缩组合物,所述杀虫悬浮浓缩组合物按重量计基本上由以下组成:约5至约15%的3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺(作为组分(a));约20至约60%的非离子E0/P0嵌段共聚物组分,所述组分具有在20℃下按重量计至少约5%的水溶解度、在约5至约17范围内的HLB值和约2000至约10000道尔顿范围内的平均分子量(作为组分(b));约30至约50%的水(作为组分(c));和按重量计约0.1至约6%的附加表面活性剂组分(作为组分(d));和0至约10%的一种或多种附加制剂成分(作为组分(f))。

[0137] 如发明概述中所述,本发明涉及杀虫悬浮浓缩组合物,所述杀虫悬浮浓缩组合物包含按重量计

[0138] (a)约0.3至约30%的3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺;

[0139] (b)约5至约70%的非离子环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物组分,所述组分具有在20℃下至少约5%的水溶解度、在约5至约18范围内的亲水-亲脂平衡值和约900至约20000道尔顿范围内的平均分子量;和

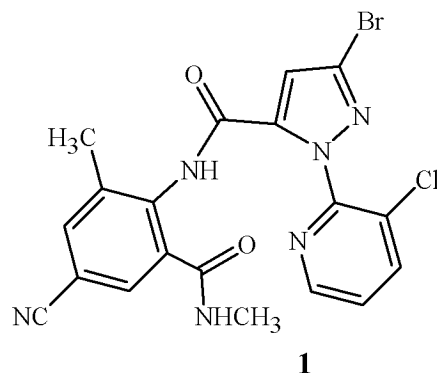
[0140] (c)约20至约95%的水。

[0141] 组分(c)形成提供连续液相的含水介质,所述含水介质用作其中组合物中其它组分(如组分(a)和(b))溶解或分散的载体。如将进一步所描述,活性成分组分(a)主要以

固体颗粒悬浮在本发明的组合物中,并因此所述组合物可被认为是含水的悬浮浓缩制剂。

[0142] 本发明的组合物包含组分(a) 化学化合物 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺,在所述组合物中,其为基本的杀虫活性成分。所述组合物可任选包含附加生物活性成分。3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺还通过其临时核准的通用名氰虫酰胺和其商品名 Cyazypyr™ 已知。氰虫酰胺的分子结构如式 1 所示。

[0143]



[0144] 用于制备式 1 的化合物的方法公开于美国专利公开 7247647 和 PCT 公开 WO 2006/062978 和 WO 2008/069990 中。如在 WO 2006/062978 的实施例 15 中所公开, 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺为固体的形式,在 177-181 或 217-219℃熔融,即两个不同的多晶型体。两种多晶型体都适用于本发明的组合物。

[0145] 最普遍地,组分(a)按所述组合物的重量计为约 0.3 至约 30%。通常组分(a)按所述组合物的重量计为至少约 1%,更典型至少约 2%,并且最典型至少 5%。通常组分(a)按所述组合物的重量计不超过约 20%,并且更典型不超过约 15%。由于 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺仅略微可溶解于水,所以组分(a)主要以固体颗粒悬浮而不是溶解于含水液相而存在于本发明的组合物中。通常至少约 90%,更典型至少约 95%,并且最典型至少约 98%的组分(a)以固体颗粒存在而不是溶解的。

[0146] 在悬浮浓缩制剂中,活性成分呈小的细小分布颗粒的形式以有利于其悬浮。除了有利于可悬浮性以外,降低粒度有利于均匀覆盖并增强活性成分的生物利用度。在本发明的组合物中,通常按重量计超过 95%的组分(a)的颗粒被研磨成小于 10 μm 的粒度,并且中值粒度在介于约 4 μm 和 0.4 μm 之间的范围内。优选所述中值粒度小于约 3 μm 且更优选小于约 2 μm。其中组分(a)的中值粒度为约 1 μm 的组合物可通过随后描述于本公开的研磨技术制备。

[0147] 本发明的组合物包含作为组分(b)的非离子环氧乙烷-环氧丙烷(EO/PO)嵌段共聚物组分,所述组分具有在 20℃下至少约 5%的水溶解度、在约 5 至约 18 范围内的亲水-亲脂平衡(HLB)值和约 900 至约 20000 道尔顿范围内的平均分子量。该非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分基本上由一种或多种非离子环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物组成。在本发明的组合物中包括的具有上述水溶解度、HLB 值和平均分子量的非离子 EO/PO 嵌段共聚物已被发现在显著提升组分(a)活性成分的叶片吸收以防治刺吸式昆虫害虫的同时,最小化植物

毒性的风险。

[0148] 非离子环氧乙烷-环氧丙烷 (EO/PO) 嵌段共聚物为聚合物,所述聚合物包含一种或多种基本上由氧乙烯单元 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$) 单元组成的链和一种或多种基本上由氧丙烯单元 ($-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$) 组成的链。更具体地讲,在本公开和权利要求的背景下,非离子 EO/PO 嵌段共聚物的分子被认为基本上由聚氧乙烯和聚氧丙烯链组成,不同的是所述链可被其它各自包含不超过 4 个原子 (不算上氢) 的非离子分子单元连接和 / 或封端。由于组分 (b) 的 EO/PO 嵌段共聚物为非离子,所以它们不包含阴离子部分或能够通过离解变成阴离子的部分 (如羧酸、磺酸、硫酸、膦酸或磷酸官能团或这些酸性官能团的一种盐)。另外,组分 (b) 的非离子 EO/PO 嵌段共聚物不包含阳离子部分 (如季铵盐),但是所述非离子 EO/PO 嵌段共聚物可包含伯、仲或叔胺官能团,受限于不是氧乙烯或氧丙烯单元的分子单元不包含超过 4 个原子 (不算上氢) 的限制。然而,胺官能团不是组分 (b) 的非离子 EO/PO 嵌段共聚物所必需的。因此,值得注意的是组分 (b) 包含至少一种非离子 EO/PO 嵌段共聚物,不包含胺官能团。另外值得注意的是,组分 (b) 不包含具有胺官能团的非离子 EO/PO 嵌段共聚物。

[0149] 聚氧丙烯链为亲脂性的,然而聚氧乙烯链为亲水性的。聚氧乙烯链与聚氧丙烯链的组合导致两亲分子结构提供表面活性剂特性。在这些分子中的一种或多种聚氧乙烯链可描述为亲水物,并且在这些分子中的一种或多种聚氧丙烯链可描述为亲脂物。对于该组分可选择氧乙烯和氧丙烯单元的数目以实现所需的物理特性 (如水溶解度、HLB、分子量)。

[0150] 在本发明的组合中,组分 (b) (即非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分) 在 20°C 下按重量计必须具有至少约 5% 的水溶解度。因此,在 20°C 下组分 (b) 必须可溶解于水中至少约 5% (按重量计) 的程度,这是指在 20°C 下组分 (b) 在水中的饱和溶液或液晶相包含按重量计至少约 5% 的组分 (b)。(为简单起见,因此在本公开中限定的水溶解度为按重量计的百分比,即使“按重量计”没有特意阐明。)如果组分 (b) 包含许多非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分,通常在 20°C 下每个组分具有至少约 5% 的水溶解度。适用于组分 (b) 的大多数非离子 EO/PO 嵌段共聚物具有显著更大的水溶解度 (如大于 10%) 并且许多可与水混溶 (如以所有比例溶解于水)。据信,本组分 (b) 的水溶解度相比于能够用来促进氰虫酰胺 (即组分 (a)) 叶片吸收的油和其它与水不混溶的液体降低植物毒性风险。在本公开和权利要求的背景下,术语“与水不混溶的液体”和“与水不混溶的液体化合物”是指在 20°C 下具有按重量计小于约 2% 的水溶解度的液体和液体化合物。

[0151] 在本发明的背景下,“水溶解度”是指组分 (b) 能够以表明的重量百分比的量完全溶解于纯水 (即混合物仅由水和组分 (b) 组成),以形成 (1) 由单独的 EO/PO 嵌段共聚物分子 (通常被称为单聚体) 分散于水相,和 / 或 EO/PO 嵌段共聚物分子聚集成簇,具有分子的亲水性组分形成簇的外部且疏水性组分形成簇的内部 (即胶束) 随机分散于水相中组成的溶液,和 / 或 (2) 包含聚集的 EO/PO 嵌段共聚物分子簇易溶的液晶相,以便分子的亲水性组分形成簇的外部且疏水性组分形成簇的内部,其中所述簇在水的存在下关于位置和 / 或方向,相对于彼此为各向同性的或各向异性的排列。液晶相通常为粘稠的或甚至凝胶样的,但是仍然为澄清的。各向异性的液晶相一般为双折射的,而各向同性的液晶相不是。某些 EO/PO 嵌段共聚物的液晶相描述于 P. Alexandridis 等人的 *Langmuir* 1996, 12, 2690-2700 和 P. Alexandridis 的 *Macromolecules* 1998, 31, 6935-6942。尽管在含水介质中胶束的分散为水溶解度的表现,胶束外部和内部均缺乏排列的液滴的分散体和乳

液（如油和其它与水不混溶的液体）不是水溶解度的实例。通过具有由除了 EO/PO 嵌段共聚物分子的疏水性组分以外的组分组成的内部，不同于胶束液滴的微乳液不是依照本定义的溶液或水溶解度的实例。对于更多的 EO/PO 嵌段共聚物溶解度的参考，参见 Drew Myers 的 *Surfactant Science and Technology*, 第三版, John Wiley, 2005 年的 4.1 章节 “Surfactant Solubility”。

[0152] 在本悬浮浓缩组合物中非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分（即组分 (b)）聚集状态取决于如成分、浓度、温度和离子强度此类参数。本发明的组合物包含组分 (a) 的悬浮颗粒，所述颗粒具有相对于它们的体积大的表面积。非离子 EO/PO 嵌段共聚物分子一般吸附至此类界面（如作为单层、双层或半胶束）优先于留在溶液中，并且仅当界面为饱和的时候，高浓度的分子才会留在所述水相中。因此组分 (a) 颗粒的存在允许本发明的组合物比仅基于水溶解度所预期的容纳更多的组分 (b) 而不是形成单独的组分 (b) 相。如果本悬浮组合物包含组分 (b) 超过其吸附到组分 (a) 颗粒上和其在含水载体相中的溶解度，部分组分 (b) 将存在于离散的相中，要么作为固体颗粒，要么作为液滴，取决于组分 (b) 的物理特性（如熔点）。然而，由于组分 (b) 的水溶解度在 20℃ 下为至少约 5%，当在施用前用水稀释所述悬浮浓缩组合物时，过量的组分 (b) 将溶解。

[0153] 由于包含聚氧乙烯和聚氧丙烯链提供具有定义明确的亲水性和亲脂性区域的两亲组合的非离子 EO/PO 嵌段共聚物分子，因此导致用作表面活性剂的能力。表面活性剂的亲水-亲脂平衡 (HLB) 是其为亲水性或亲脂性程度的总体量度，并由在表面活性剂分子中极性和非极性基团的比率测定。表面活性剂的 HLB 值（即数字）表明表面活性剂分子的极性在 1 至 40 的任意范围内，其中数字随着亲水性的增加而增加。关于表面活性剂的 HLB 值可通过 Griffin 的 “emulsion comparison method” (W.C.Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem., 1949, 1, 311-326) 来测定。作为另外一种选择，所述 HLB 值可通过多种实验技术在数值上估计或预计；参见 X. Guo 等人的 *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 298, 441-450；G. Ben-Et 和 D. Tatarsky 的 *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1972, 49(8), 499-500；G. Trapani 等人的 *International Journal of Pharmaceutics* 1995, 116, 95-99；和其中引用的参考文献。表面活性剂及其相应的 HLB 值的列表已经广泛地出版，例如出版在 A. w. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons, 1982。

[0154] 本发明的组合物的非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分（即组分 (b)）具有在约 5 至约 18 范围内的 HLB 值。现在发现对于非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分至多约 18 的 HLB 值，对于促进组分 (a) 活性成分叶片吸收以防治刺吸式昆虫害虫是关键性的。尽管具有小于约 5 的 HLB 值的非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分可促进组分 (a) 活性成分叶片吸收，它们的水溶解度通常为有限的并在 20℃ 下可小于 5%。具有至少约 5 的 HLB 值的非离子 EO/PO 嵌段共聚物一般在 20℃ 下具有至少 5%，通常大于 10% 的水溶解度。此外，对于最佳昆虫害虫防治效果，所述 HLB 值通常为至少约 6，更典型至少约 7，并且最典型至少约 8。通常对于最佳昆虫害虫防治效果，所述 HLB 值不超过约 17，更典型不超过约 16，并且最典型不超过约 15。因此，最典型组分 (b) 的 HLB 值在约 8 至约 15 范围内，这提供显著的刺吸式昆虫害虫的防治（如通过促进组分 (a) 活性成分叶片吸收）。

[0155] 对于所述非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分期望的 HLB 值可通过混合适当比率的具

有在期望的 HLB 值的“上方”和“下方”HLB 值的两种或更多种非离子 EO/PO 嵌段共聚物实现。对于表面活性剂组合的 HLB 值一般接近于基于根据它们的重量百分比的表面活性剂组分贡献的 HLB 计算值。通常,在形成组分 (b) 的非离子 EO/PO 嵌段共聚物混合物中,每个非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分的 HLB 值在约 5 至约 18 的范围内。更典型,每个非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分的 HLB 值为至少约 6 或 7,并且最典型至少约 8。同样更典型,每个非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分的 HLB 值不超过约 17 或 16,并且最典型不超过约 15。

[0156] 对于非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分,除了 HLB 值在约 5 至约 18 范围内以外,在约 900 至约 20000 道尔顿范围内的平均分子量据信对于促进叶片吸收组分 (a) 活性成分是很重要的。在本公开和权利要求中,所述非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分的平均分子量为数均,其对应于(对于给定的组分重量)用它们的分子量乘以每个分子量的非离子 EO/PO 嵌段共聚物分子数目,然后相加乘法的乘积,并最终用计算和除以非离子 EO/PO 嵌段共聚物分子的总数。然而,平均分子量的其它定义通常提供类似数量级的值。非离子 EO/PO 嵌段共聚物的平均分子量可通过本领域已知的方法测量,如由 Nelson 和 Cosgrove 引用的凝胶渗透色谱法,Langmuir 2005,21,9176-9182。此外,非离子 EO/PO 嵌段共聚物产品的制造商一般公开平均分子量的信息,这可方便地用来选择本发明的组合物组分 (b) 适当的非离子 EO/PO 嵌段共聚物。

[0157] 因为这是对于非离子 EO/PO 嵌段共聚物用作具有至少约 5 的 HLB 值的表面活性剂约最小的分子尺寸,所以组分 (b) 的平均分子量一般至少约 900 道尔顿。更典型,组分 (b) 的平均分子量为至少约 1000 道尔顿,最典型至少约 2000 道尔顿。组分 (b) 的平均分子量一般不超过约 20000 道尔顿,因为较高的平均分子量会降低组分 (a) 活性成分叶片吸收的促进,即使 HLB 值为有利的。对于最佳效率,平均分子量通常不超过约 15000 道尔顿或甚至 10000 道尔顿。更典型地,平均分子量不大于约 8000 道尔顿,并且最典型不大于约 7000 道尔顿。

[0158] 通常,形成非离子 EO/PO 嵌段共聚物组分(即组分 (b)) 的分子不会所有都具有相同的分子量,但代替的是分子的分子量形成分布(如标准的 Gaussian)。一般制备非离子 EO/PO 嵌段共聚物的化学合成方法提供分子量的单峰分布。然而,本发明的组合物的组分 (b) 可包含用不同的方法批次,由不同量的环氧乙烷和环氧丙烷制备的非离子 EO/PO 嵌段共聚物。因此,组分 (b) 的分子量分布可为双峰或甚至多峰。对于约 20000 道尔顿平均分子量的 EO/PO 嵌段共聚物分子,包括一些具有相当高分子量的分子。通常至少约 90%,更典型至少约 95%,并且最典型至少约 98% 形成组分 (b) 的非离子 EO/PO 嵌段共聚物分子具有不超过约 40000 道尔顿的分子量。

[0159] 最普遍地,组分 (b) 按所述组合物的重量计为约 5 至约 70%。通常组分 (b) 按所述组合物的重量计为至少约 10%,更典型至少约 15%,并且最典型至少 20%。通常组分 (b) 按所述组合物的重量计不超过约 60%,并且更典型不超过约 50%。

[0160] 一般来讲,增加组分 (b) 对组分 (a) 的重量比增加叶子渗透,并因此增加用于防治在叶子上进食的刺吸式昆虫害虫的组分 (a) 的效果。然而,增加组分 (b) 降低可被包括在本杀虫悬浮浓缩组合物中的组分 (a) 的量。通常组分 (b) 与组分 (a) 的重量比为至少约 1 : 1,更典型至少约 2 : 1,并且最典型至少约 4 : 1 或甚至约 8 : 1。通常组分 (b) 与组分 (a) 的重量比不超过约 20 : 1,并且更典型不超过约 15 : 1。

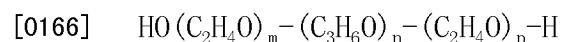
[0161] 非离子环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物包括泊洛沙姆、反向泊洛沙姆、泊洛沙胺和反向泊洛沙胺。在泊洛沙姆和泊洛沙胺中，分子的中部包含一种或多种聚氧丙烯链以赋予其亲脂性，并且中部结合至少两个聚氧乙烯链以提供亲水物。在泊洛沙姆和泊洛沙胺中，聚氧乙烯链被伯羟基基团封端。在反向泊洛沙姆和反向泊洛沙胺中，分子的中部包含一种或多种聚氧丙烯链以提供亲水物，并且所述中部结合至少两个聚氧乙烯链以提供亲脂物。在反向泊洛沙姆和反向泊洛沙胺中，所述聚氧丙烯链被仲羟基基团封端。

[0162] 对于用于组分 (b) 中的泊洛沙姆和泊洛沙胺，外围亲水物（即聚氧乙烯链的组合）的总分子量通常在所述分子重量的约 10% 至约 50% 的范围内。然而，仅在最低的平均总分子量（即接近 1,000 道尔顿）为 10 重量%的亲水物足以确保在 20℃ 下至少约 5% 的水溶解度。因此，更典型地，亲水物的总分子量为所述分子重量的至少约 20%。同样更典型地，亲水物的总分子量为不超过所述分子重量的约 40%。

[0163] 对于用于组分 (b) 中的反向泊洛沙姆和反向泊洛沙胺，中心亲水物（即聚氧乙烯链或多条链）的总分子量通常在所述分子重量的约 20% 至约 80% 的范围内。然而，具有中等至高的平均总分子量（即超过约 2300 道尔顿）按重量计至少约 30% 的亲水物被用来确保在 20℃ 下至少约 5% 的水溶解度。同样，当亲脂物的平均分子量为低的时候（即低于约 1500 道尔顿），中心亲水物的总分子量通常按所述分子的重量计不超过约 60%，因此所述 HLB 值不超过 18。

[0164] 泊洛沙姆是尤其值得注意的，因为具有在约 5 至约 18 范围内，并且尤其是在约 8 至约 15 范围内 HLB 值的泊洛沙姆已被发现在本发明的组合物用于促进组分 (a) 活性成分叶片吸收以防治刺吸式昆虫害虫上显著地有效。

[0165] 术语“泊洛沙姆”是指由中心聚氧丙烯链作为亲脂物，在每个末端连接提供亲水物聚氧乙烯链组成的非离子三嵌段共聚物。泊洛沙姆对应于如下所示的式 2。



[0167] 2

[0168] 其中 m、n 和 p 为与聚合物一致的数字变量。对于期望的总分子量和基于衍生自环氧乙烷或环氧丙烷子单元的分子量的亲水物百分比，可容易地计算 m、n 和 p 适宜的值。

[0169] 以它们纯形式的泊洛沙姆的物理稠度在 20℃ 下从液体至糊剂至固体（通常描述为薄片）。具有至少约 20 的 HLB 值（或 22，当它们的分子量小于约 3000 道尔顿时）的泊洛沙姆通常在 20℃ 下为固体，然而取决于 HLB 值和分子量，具有较低的 HLB 值的泊洛沙姆通常为液体或糊剂，（较低的 HLB 和较低的分子量表现为液体而不是糊剂）。由于在本组合物中组分 (b) 被指定具有不超过约 18 的 HLB 值，在它们纯形式中形成组分 (b) 的泊洛沙姆通常为液体或糊剂。

[0170] Lundstedt 的美国专利公开 2,674,619 描述了通过向丙二醇中连续添加环氧丙烷，然后是环氧乙烷来制备泊洛沙姆。由于泊洛沙姆为连续的系列反应的产物，所以单个泊洛沙姆分子的分子量为平均分子量附近的统计分布。Nelson 和 Cosgove 的 Langmuir 2005, 21,9176-9182 报道了一些商业的泊洛沙姆产品为双峰并且可包含两嵌段的 PEO-PP0（即聚氧乙烯-聚氧丙烯）作为杂质。

[0171] 泊洛沙姆可商购得自供应商，诸如 BASF，其以“PLURONIC”商品名出售它们，和 Croda，其以“SYNPERONIC”商品名出售它们。

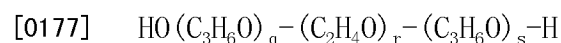
[0172] 如描述于 Wikipedia 中的“Poloxamer”文章, (在 2009 年 7 月 8 日, <http://en.wikipedia.org/wiki/Poloxamer>), 接着 PLURONIC 商品名, 产品代码以描述其在室温的物理形式的字母开始 (“L”表示液体, “P”表示糊剂, “F”表示薄片 (固体)), 随后是两个或三个数字。在数值指示的第一个 (左边) 数字 (或在一个三位数中的两个数字) 乘以 300 表明聚氧丙烯链大概的分子量, 并且最后的数字乘以 10 提供重量百分比的聚氧乙烯含量 (如 L64 表示泊洛沙姆具有约 1800 道尔顿的聚氧丙烯分子质量和 40% 的聚氧乙烯含量)。极为相似的命名体系已经公布了由字母 “P” (因为泊洛沙姆), 随后是三个数字组成的通用术语 “泊洛沙姆”, 产品的第一组两个数字乘以 100 提供聚氧丙烯芯大概的分子量, 并且最后的数字乘以 10 提供百分比的聚氧乙烯含量 (如 P184 表示泊洛沙姆具有约 1800 道尔顿的聚氧丙烯分子质量和 40% 的聚氧乙烯含量, 这因此与 PLURONIC L64 相同)。标称的分子量和聚氧乙烯与聚氧丙烯的比率可在生产批次之间和供应商之间变化。

[0173] 在本发明的组合物组分 (b) 中可用作非离子环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物的泊洛沙姆通常具有中心聚氧丙烯链, 其具有至少约 800 道尔顿的平均分子量, 这对应于在式 2 中的下标变量 “n” 的平均值为至少约 14。更典型, 中心聚氧丙烯链的平均分子量为至少约 900 道尔顿, 这对应于在式 2 中的下标变量 “n” 的平均值为至少约 15。更典型中心聚氧丙烯链的平均分子量为至少约 1200 道尔顿。通常, 中心聚氧丙烯链的平均分子量不超过约 9000 道尔顿 (即在式 2 中的 “n” 不超过约 150)。较低分子量的泊洛沙姆有利地包括更大比率的组分 (b) 与组分 (c) (即水) 的同时, 保持本发明的组合物自由流动的液体稠度。因此更典型, 中心聚氧丙烯链的平均分子量不大于约 4000 道尔顿, 约 3000 道尔顿, 或甚至约 2000 道尔顿。

[0174] 在泊洛沙姆分子中, 两种聚氧乙烯链 (即 $(C_2H_4O)_{m+p}$, 参考式 2) 的组合提供亲水物。通常, 在式 2 中下标变量 “m” 和 “p” 的总数在约 2 至约 110 范围内, 在该范围中, 与更高的下标变量 “n” 的值相一致具有更高的总数值, 以便聚氧乙烯含量按重量计不超过约 50%, 并且在该范围中, 与较低的下标变量 “n” 的值相一致, 具有较低的总数值, 以便聚氧乙烯的含量按重量计为至少约 10%, 更典型按重量计至少约 20%。更典型, 下标变量 “m” 和 “p” 的总数为至少约 6, 最典型至少约 10。

[0175] 泊洛沙姆的物理特性为人们所熟知。Guo 等人的 Journal of Colloid and Interface Science 2006, 298, 441-450 列出了对于 PLURONIC 泊洛沙姆的平均分子量和 HLB 值, 并同样公开了用于计算泊洛沙姆的 HLB 值的一般方法。适用于本发明的组合物的组分 (b) 中的泊洛沙姆的实例包括 PLURONIC L31、L42、L43、L44、L62、L63、L64、P65、L72、P75、P84、P85、L92、P103、P104、P105 和 P123。尤其值得注意的是 PLURONIC L64、P103 和 P104。

[0176] 术语 “反向泊洛沙姆” 是指由中心聚氧丙烯链作为亲脂物, 在每个末端连接提供亲水物聚氧乙烯链组成的非离子三嵌段共聚物。反向泊洛沙姆对应于如下所示的式 3。



[0178] 3

[0179] 其中 q、r 和 s 为与聚合物一致的数字变量。对于期望的总分子量和基于衍生自环氧乙烷或环氧丙烷单元的分子量的亲水物百分比, 可容易地计算 q、r 和 s 适宜的值。

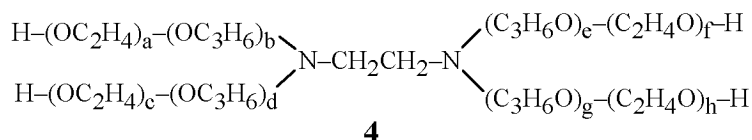
[0180] 用于制备泊洛沙姆的美国专利公开 2,674,619 的方法, 通过用乙二醇代替丙二

醇,并交换添加环氧乙烷和环氧丙烷的顺序开始,可适用于制备反向泊洛沙姆。反向泊洛沙姆可商购得自诸如 BASF 的供应商,其以“PLURONIC”商品名出售它们,用字母“R”插入介于表示聚氧丙烯亲脂物的分子量的左边两个数字(当乘以 100 时)和表示聚氧乙烯作为亲水物重量百分比含量(当乘以 10 时)的右边数字之间。关于反向泊洛沙姆 PLURONIC 产品代码省略了左边的“L”、“P”和“F”物理形式的名称。

[0181] 反向泊洛沙姆的物理特性为人们所熟知。Guo 等人的 Journal of Colloid and Interface Science 2006, 298, 441-450 列出了对于 PLURONIC 反向泊洛沙姆的平均分子量和 HLB 值, 并同样公开了用于计算反向泊洛沙姆的 HLB 值的一般方法。适用于本发明的组合物的组分 (b) 的反向泊洛沙姆的实例包括 PLURONIC 10R5、12R3、17R2、17R4、17R8、22R4、25R4、25R5、25R8 和 31R4。

[0182] 泊洛沙胺在结构上与泊洛沙姆相关,但如在式 4 中所示,具有四条连接到 1,2-二氨基乙烷部分的链。

[0183]



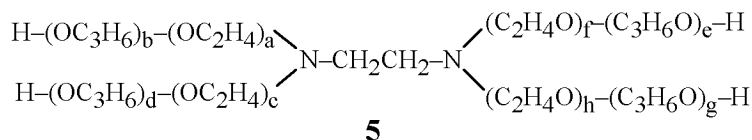
[0184] 其中 a、b、c、d、e、f、g 和 h 为与聚合物一致的数字变量。对于期望的总分子量和基于衍生自环氧乙烷或环氧丙烷子单元的分子量的亲水物百分比,可容易地计算 a、b、c、d、e、f、g 和 h 适宜的值。

[0185] 然而泊洛沙姆通过向丙二醇中顺序添加环氧丙烷,然后是环氧乙烷来制备,泊洛沙胺通过向1,2-乙二胺中顺序添加环氧丙烷,然后是环氧乙烷来制备。泊洛沙胺可从BASF商购获得,其以“TETRONIC”商品名出售它们。TETRONIC数目的右边数字乘以10表示聚氧乙烯作为亲水物的重量百分比含量。

[0186] 泊洛沙胺的物理特性为人们所熟知。Guo 等人的 Journal of Colloid and Interface Science 2006, 298, 441-450 提供了适用于计算关于泊洛沙胺的 HLB 值的参数和方法。适用于本发明的组合物的组分 (b) 的泊洛沙胺的实例包括 TETRONIC 304 和 904。尤其值得注意的是 TETRONIC 304。美国专利公开专利申请公布 US 2003/0073583 公开了 TETRONIC 304 具有 1650 道尔顿的平均分子量, 40% 的亲水物含量和 16 的 HLB 值。

[0187] 反向泊洛沙胺在结构上与泊洛沙胺相关,但如在式 5 中所示,连接到 1,2-二氨基乙烷部分上的聚氧乙烯和聚氧丙烯链互换。

[0188]



[0189] 其中 a、b、c、d、e、f、g 和 h 为与聚合物一致的数字变量。对于期望的总分子量和基于衍生自环氧乙烷或环氧丙烷子单元的分子量的亲水物百分比,可容易地计算 a、b、c、d、e、f、g 和 h 适宜的值。

[0190] 然而泊洛沙胺通过向 1,2- 乙二胺中顺序添加环氧丙烷,然后是环氧乙烷来制备,反向泊洛沙胺通过向 1,2- 乙二胺中顺序添加环氧乙烷,然后是环氧丙烷来制备。反向泊洛

沙胺可从 BASF 商购获得,其以“TETRONIC”商品名出售它们,具有字母“R”插在右边数字之前,表示(当乘以 10 时)聚氧乙烯作为亲水物的重量百分比含量。

[0191] 反向泊洛沙胺的物理特性为人们所熟知。Guo 等人的 *Journal of Colloid and Interface Science* 2006, 298, 441-450 提供了适用于计算关于反向泊洛沙胺的 HLB 值的参数和方法。适用于本发明的组合物的组分 (b) 的反向泊洛沙胺的实例为 TETRONIC 90R4。美国专利公开专利申请公布 US2003/0073583 公开了 TETRONIC 90R4 具有 7240 道尔顿的平均分子量,40%的亲水物含量和 7 的 HLB 值。

[0192] 在本发明悬浮浓缩组合物中,组分 (b) 尤其显著用于促进组分 (a) 活性成分叶片吸收和渗透以有利于防治抽吸昆虫害虫。然而,形成组分 (b) 的非离子 E0/P0 嵌段共聚物关于它们润湿和分散特性为人们所熟知,它们一般以基本上小于本发明的组合物规定的浓度包括在制剂中,所述浓度需要远远更大的量以促进组分 (a) 叶片吸收。因此,除了促进组分 (a) 叶片吸收和渗透以外,组分 (b) 还担当分散剂以保持组分 (a) 颗粒在本发明悬浮浓缩组合物中和在通过在施用前加入水(如喷雾)形成的稀释的含水组合物中不附聚。

[0193] 在本发明的悬浮浓缩组合物中,水作为组分 (c) 形成其中其它组分溶解或悬浮的连续液相。一般来讲,水的量按所述组合物的重量计在约 20 至约 95%范围内。尤其是当组分 (b) 包含中等至高的分子量(即大于约 4000 道尔顿)E0/P0 嵌段共聚物时,水的量按所述组合物的重量计通常为至少约 25%,更典型至少约 30%,并且最典型至少约 35%,或甚至 40%以降低粘度。尽管本发明的组合物随着高浓度的水表现优良,为了在悬浮浓缩物中容纳基本量的组分 (a) 和 (b),水的量通常按所述组合物的重量计不超过约 80%,更典型不超过约 70%或 60%,并且最典型不超过约 55%或甚至 50%。

[0194] 除了具有表面活性剂特性的非离子 E0/P0 嵌段共聚物组分 (b) 以外,本发明的组合物还任选地还包含按重量计至多 10%的基本上由不是非离子 E0/P0 嵌段共聚物的一种或多种表面活性剂组成的附加表面活性剂组分 (d)。如果存在的话,附加表面活性剂组分 (d) 按所述组合物的重量计通常为至少约 0.01%或约 0.1%,更典型至少约 1%,并且最典型至少约 2%。附加表面活性剂组分 (d) 按所述组合物的重量计通常不超过约 8%,更典型不超过约 6%,并且最典型不超过约 4%。附加表面活性剂组分 (d) 提供一种或多种有用的特性,如促进润湿、分散或乳化,或降低本发明的组合物或在施用前通过用水拓展本发明的组合物形成稀释的含水组合物(如作为叶片喷雾)的起泡。

[0195] 如本领域一般所理解的,术语“表面活性剂”语源上来源于术语“表面活性试剂”,因为表面活性剂化合物修饰(通常降低)界面自由能,如水在水-气界面的界面张力,或介于水和与水不混溶的液体之间在液体-液体界面的表面张力。表面活性剂通常为两亲的有机化合物,这意味着它们的分子包含定义明确的疏水性(即亲脂性)和亲水性组分。

[0196] 基于它们亲水性组分的化学性质,表面活性剂被描述为非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂或阳离子表面活性剂。非离子表面活性剂化合物的分子不包含为离子(即阴离子或阳离子)的极性基团,但是仍然所述分子包含亲水性部分以及亲脂性部分。具体地讲,如果表面活性剂分子包含羧酸、磺酸、硫酸、膦酸或磷酸官能团或这些酸官能团的一种盐,那么所述表面活性剂被认为是阴离子表面活性剂,即使所述分子还包含非离子亲水性组分。尽管伯胺、仲胺和叔胺在与纯水接触时在平衡中质子化至较小的程度,在它们的分子中包含胺官能团但没有阴离子基团的表面活性剂通常被认为是非离子表面活性剂而不是

阳离子表面活性剂。在本发明背景下,非离子表面活性剂的定义不排除在所述表面活性剂分子结构中的胺官能团。然而,包含氮原子的表面活性剂分子具有连接不是氢的原子的四个键和正式的正电荷,如季铵盐和杂芳环,其中在环上 sp^2 - 杂化的氮原子键合到环外的不是氢的原子上(如 N- 取代的吡啶鎓或咪唑鎓),被认为是阳离子表面活性剂,即使所述分子包含非离子亲水性组分。

[0197] 典型的表面活性剂描述在 McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual, Allured Publ. Corp., Ridgewood, New Jersey, 以及 Sisely 和 Wood 的 Encyclopedia of Surface Active Agents, Chemical Publ. Co., Inc., New York, 1964 中描述的那些。

[0198] 另外如已经提到的,包含表面活性分子的非离子表面活性剂不包含离子基团,但是仍然确实包含定义明确的亲水性组分以及亲脂性组分。非离子表面活性剂的许多化学类别具有至少一种包含一种或多种氧乙烯单元 ($-OCH_2CH_2-$) 的链以在它们的分子中提供亲水物,并因此这些非离子表面活性剂已知为乙氧基化的非离子表面活性剂。本发明组分 (b) 的非离子 EO/PO 嵌段共聚物为一类乙氧基化的非离子表面活性剂,但许多其它类的乙氧基化的非离子表面活性剂是可利用的并可被用于形成本发明组分 (d)。其它类的乙氧基化的非离子表面活性剂的实例包括乙氧基化的醇、乙氧基化的烷基酚、乙氧基化的脱水山梨糖醇脂肪酸酯、乙氧基化的山梨醇脂肪酸酯和乙氧基化的脂肪酸酯。这些通常通过环氧乙烷分别与醇、酚、脱水山梨糖醇、山梨醇或脂肪酸组分的羟基反应制备。在乙氧基化的脱水山梨糖醇酯和乙氧基化的山梨醇酯分子中,一般至少一个在乙氧基化后存在的羟基被酯化(通常与脂肪酸)。如果在每个表面活性剂分子上一般存在多于一种的氧乙烯单元,则表面活性剂名称中可以包括“聚氧乙烯”,或者名称中可以包括 POE(聚氧乙烯)数目以指明每个分子中氧乙烯单元的平均数目。

[0199] 可被用来形成本发明组分 (d) 的其它化学类的非离子表面活性剂包括甘油酯和烷基聚葡萄糖苷,其中被称为聚合度的葡萄糖单元的数目可在 1 至 3 的范围内,并且烷基单元可在 C_6 至 C_{14} 的范围内(参见 K. Hill 的 Pure and Applied Chemistry 2000, 72, 1255-1264)。

[0200] 组分 (d) 还可包括阴离子表面活性剂。如已经提到的,阴离子表面活性剂的两亲分子包含羧酸、磺酸、硫酸、膦酸或磷酸官能团或这些酸官能团的一种盐。阴离子表面活性剂的实例包括烷基萘磺酸钠、萘磺酸盐甲醛缩合物、烷基苯磺酸盐、木质素磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、N, N- 二烷基牛磺酸盐、聚羧酸盐、磷酸酯盐、乙氧基化的三苯乙基苯酚磷酸盐和脂肪酸的碱盐。阴离子表面活性剂还可在它们的分子结构中包括聚氧乙烯链,如月桂基醚硫酸钠和 ATLOX 4912(羟基硬脂酸和聚氧乙烯的嵌段共聚物)。

[0201] 组分 (d) 还可包括阳离子表面活性剂。如已经提到的,阳离子表面活性剂的两亲分子在季铵中包含氮原子(如苄基三甲基铵盐)或其它季型官能团(如 N- 取代的吡啶鎓或咪唑鎓)。

[0202] 在悬浮浓缩组合物中,当颗粒相中的固体彼此靠近并且他们的相互吸引力克服了排斥力时,可发生重组,并且颗粒可通过絮凝或附聚而粘着在一起。分散试剂,称为分散剂,可以吸附在颗粒表面上以在颗粒之间产生静电和 / 或空间屏障,由此降低了颗粒与颗粒之间的相互作用并稳定了悬浮液。

[0203] 如已经提到的,组分(b)的非离子E0/P0嵌段共聚物具有分散剂特性。因为它们以大的量包括在本发明的组合物中以促进组分(a)叶片吸收和渗透,组分(d)通常不需要包括附加的分散剂以防止组分(a)颗粒的附聚。然而,一种或多种附加分散剂可被包括在组分(d)中。当包含组分(a)的含水浆液在添加组分(b)之前被研磨时,在组分(d)中包括分散剂可尤其有利于完成本发明的悬浮浓缩组合物。

[0204] 可用于组分(d)中分散试剂的实例包括阴离子表面活性剂,如三苯乙基苯酚乙氧基化物的磷酸酯(如SOPROPHOR 3D33)烷基芳基磺酸和它们的盐(如SUPRAGIL MNS90)、木质素磺酸盐(如木质素磺酸铵或木质素磺酸钠)、多酚磺酸盐、聚丙烯酸、丙烯酸接枝共聚物,如丙烯酸/异丁烯酸甲酯/聚氧乙烯接枝共聚物(如ATLOX 4913),和其它组合聚氧化烯与酸官能团的聚合物,如ATLOX 4912(聚氧乙烯和羟基硬脂酸嵌段共聚物)。

[0205] 组分(b)的非离子E0/P0嵌段共聚物还通常避免需要包括附加表面活性剂作为在组分(d)中的润湿剂,但是可包括一种或多种附加的润湿剂。润湿剂的实例(它们中的一些与分散试剂重叠)包括烷基硫酸盐(如SIPON LC 98(月桂基硫酸钠))、烷基醚硫酸盐(如月桂基醚硫酸钠)、烷基芳基磺酸盐(即烷基芳基磺酸盐,包括被多于一种的烷基部分取代的芳基磺酸),如烷基苯磺酸钠或钙(如RHODACAL DS1)和烷基萘磺酸盐(如RHODACAL BX-78)、 α -烯烴磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐和聚羧酸盐。

[0206] 组分(d)还可包含一种或多种消泡剂。消泡剂是能够有效地阻止泡沫形成或者一旦泡沫已经形成则能够减少或消除泡沫的表面活性剂。消泡剂的实例包括硅氧烷油、矿物油、聚二烷基硅氧烷如聚二甲基硅氧烷、脂肪酸和它们与多价阳离子(如钙、镁和铝)的盐、炔属二醇(如SURFYNOL104)和氟代脂族酯、全氟烷基膦和全氟烷基次膦酸以及它们的盐。当组分(d)包含一种或多种消泡剂时,它们通常的量按所述组合物的重量计为至少约0.01%,并且不超过约3%。更典型地,消泡剂按所述组合物的重量计不超过约2%,并且最典型不超过约1%。

[0207] 本发明的悬浮浓缩组合物可任选地还包含按重量计至多约25%的一种或多种生物学活性试剂作为组分(e),所述生物学活性试剂不是3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺(即组分(a))。组分(e)的生物学活性试剂不包括生物杀灭剂,其主要效果是保存本发明的组合物,而不是保护与本发明的组合物接触的植物。如果存在的话,按所述组合物的重量计,组分(e)通常为至少约0.1%,并且更典型至少约1%。按所述组合物的重量计,组分(e)通常不超过约20%,更典型不超过约15%,并且最典型不超过约10%。形成组分(e)的生物学活性试剂不同于组分(a)氰虫酰胺杀昆虫剂,并可包括化学化合物或选自下列种类的生物有机体:杀昆虫剂、杀真菌剂、杀线虫剂、杀菌剂、杀螨剂、除草剂、生长调节剂(诸如生根刺激剂、化学不育剂、化学信息素、拒斥剂、诱虫剂、信息素)和取食刺激剂(包括化学试剂和生物试剂两者和选自上述种类的多个化合物或有机体的混合物)。

[0208] 与仅包含一种生物学活性试剂的组合物相比,包含不同生物学活性试剂的组合物可具有更宽的活性谱。此外,这样的混合物可表现出协同作用。在本发明中,组分(e)可存在于一相或两相中,即,溶解于水相(即由组分(c)形成的相),或作为固体颗粒相或不连续液相悬浮或分散在水相中。水溶性生物学活性试剂通常主要存在(溶解)于水相中,然而低水溶解度的生物学活性试剂通常作为与包含组分(a)的固体颗粒相不同的固体颗粒相

分散,或作为在连续水相中的乳液液滴。值得注意的是本发明的组合物,其中组分(e)作为在连续水相中的固体颗粒溶解或悬浮。

[0209] 组分(e)的实例(即不是氰虫酰胺的一种或多种生物学活性试剂)为:杀昆虫剂如阿巴美丁、高灭磷、啉虫脒、氟丙菊酯、磺胺螨酯(S-1955)、阿维菌素、印苦楝子素、甲基谷硫磷、联苯菊酯、联苯肼酯、扑虱灵、克百威、杀螟丹、氯虫苯甲酰胺、溴虫腈、定虫隆、氯蜚硫磷、甲基氯蜚硫磷、可芬诺、可尼丁、丁氟螨酯、氟氯氰菊酯、β-氟氯氰菊酯、三氟氯氰菊酯、λ-三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、赛灭净、溴氰菊酯、丁醚脲、敌匹硫磷、迪厄尔丁、除虫脲、四氟甲醚菊酯、乐果、呋虫胺、二苯丙醚、甲氨基阿维菌素(包括甲氨基阿维菌素苯甲酸盐)、硫丹、顺式氰戊菊酯、乙虫腈、苯硫威、苯氧威、甲氰菊酯、氰戊菊酯、氟虫腈、氟啉虫酰胺、氟虫酰胺、氟氰戊菊酯、氟胺氰菊酯、噁虫胺(UR-50701)、氟虫脲、大福松、氯虫酰胺、氟铃脲、氟蚁腯、吡虫啉、茚虫威、异柳磷、虱螨脲、马拉硫磷、氰氟虫腯、蜗牛敌、甲胺磷、杀扑磷、乙肟威、甲氧普烯、甲氧滴滴涕、甲氧卞氟菊酯、杀螨菌素肟、久效磷、甲氧虫酰胺、烟碱、烯啶虫胺、硝乙脲噻唑、双苯氟脲、多氟虫酰胺(XDE-007)、草氨酰、对硫磷、甲基对硫磷、扑灭司林、甲拌磷、伏杀硫磷、亚胺硫磷、磷胺、抗蚜威、丙溴磷、丙氟菊酯、吡蚜酮、吡啉氟虫腈、除虫菊酯、啉虫丙醚、新啉啉类杀虫剂、吡啉氟虫腈、蚊蝇醚、鱼藤酮、理阿诺碱、多菌虫素、多杀菌素、季酮螨酯、螺甲螨酯(BSN 2060)、螺虫乙酯、硫丙磷、虫酰胺、伏虫脲、七氟菊酯、特丁硫磷、杀虫畏、噁虫啉、噁虫啉、硫双灭多威、杀虫双、啉虫酰胺、四溴菊酯、啉蚜威、敌百虫和杀虫脲;和生物制剂,所述生物制剂包括昆虫病原细菌如苏云金芽孢杆菌鲎泽亚种、苏云金芽孢杆菌库尔斯塔克亚种和胶囊包封的苏云金芽孢杆菌δ-内毒素(如Cellcap、MPV、MPVII);昆虫病原真菌如绿僵菌;和昆虫病原病毒,所述昆虫病原病毒包括杆状病毒、核型多角体病毒(NPV)如HzNPV和AfNPV,以及颗粒体病毒(GV)如CpGV;杀真菌剂如苯并噁二唑、杀螟丹、辛啉啉菌胺、啉啉磺菌胺、阿扎康啉、啉菌酯、苯霜灵、苯菌灵、苯噁菌胺、异丙基苯噁菌胺、binomial、联苯、双苯三唑醇、广谱杀菌剂、杀稻瘟菌素-S、波尔多液(三元硫酸铜)、啉啉菌胺(boscalid/nicobifen)、糠菌啉、乙啉啉磺酸酯、丁赛特、萎锈灵、环丙啉菌胺、敌菌丹、克菌丹、多菌灵、地茂散、百菌清、乙菌利、克霉啉、王铜、铜盐如硫酸铜和氢氧化铜、赛座灭、环氟菌胺、霜脲氰、环啉醇、啉菌环胺、抑菌灵、双氯氟菌胺、啉菌清、氯硝胺、乙霉威、恶啉啉、1-[4-[4-[5-(2,6-二氟苯基)-4,5-二氢-3-异噁啉基]-2-噁啉基]-1-啉啉基]-2-[5-甲基-3-(三氟甲基)-1H-吡啉-1-基]乙酮、烯啉啉啉、啉菌胺、烯啉啉醇、烯啉啉醇-M、敌螨普、discostrobin、二噁农、十二环啉啉、多果定、益康啉、乙环啉、敌瘟磷、氟环啉、噁啉菌胺、乙啉啉、氯啉灵、噁啉菌啉、咪啉菌啉、氯苯啉啉啉、腈苯啉、缙霉威、甲呋啉苯胺、环啉菌胺、氟菌胺、拌种咯、苯锈啉、丁苯啉啉、三苯基乙酸锡、三苯基氢氧化锡、福美铁、ferfurazoate、啉菌啉、氟啉啉、咯菌腈、氟啉菌胺、氟吡菌胺、氟吡菌啉啉、氟啉菌酯、氟啉啉、氟啉啉、氟硅啉、磺菌胺、氟啉啉、粉啉啉、灭菌丹、三乙膦酸铝、麦穗宁、呋霜灵、呋吡菌胺、己啉啉、恶霉灵、克热净、抑霉啉、啉啉啉、双胍辛胺、iodicarb、种菌啉、异稻瘟净、异菌啉、丙森锌、异康啉、稻瘟灵、吡啉啉菌胺、春雷霉素、克收欣、代森锰锌、双炔啉菌胺、代森锰、啉菌胺、精甲霜灵、灭锈啉、甲霜灵、叶菌啉、磺菌威、代森联、苯氧菌胺(metaminostrobin/fenaminostrobin)、灭派林、苯菌啉、咪康啉、腈菌啉、新阿苏仁(甲基肟酸铁)、氟苯啉啉啉、辛噁啉、呋啉啉、肟啉菌胺、恶霜灵、噁啉啉、咪啉啉、氧化萎锈灵、多效啉、戊菌啉、戊菌隆、戊苯吡菌胺、吡啉菌胺、稻瘟酯、膦酸、苯啉、氟啉啉啉啉、啉啉啉啉

多抗霉素、烯丙异噻唑、咪鲜安、腐霉利、霜霉威、霜霉威盐酸盐、丙环唑、丙森锌、丙氧喹啉、丙硫菌唑、唑菌胺酯、唑胺菌酯、唑菌酯、定菌磷、啉斑肟、嘧霉胺、啉斑肟、硝吡咯菌素、咯唑酮、喹唑、快诺芬、五氯硝基苯、环丙吡菌胺、硅噻菌胺、硅氟唑、螺环菌胺、链霉素、硫、戊唑醇、异丁乙氧喹啉、techrazene、克枯烂、四氯硝基苯、氟醚唑、噻菌灵、噻呋灭、托布津、甲基硫菌灵、二硫四甲秋兰姆、噻酰菌胺、甲基立枯磷、甲苯氟磺胺、三唑酮、三唑醇、嘧菌醇、唑菌嗪、十三吗啉、垂吗酰胺、三环唑、肟菌酯、噻氮灵、灭菌唑、烯效唑、井冈霉素、霜霉灭、乙炔菌核利、代森锌、福美锌和草酰胺；杀线虫剂如涕灭威、庄无忌、草氢酰和苯线磷；杀菌剂如链霉素；和杀螨剂如双甲脒、灭螨猛、克氯苯、三环锡、三氯杀螨醇、除螨灵、乙螨唑、啮螨醚、苯丁锡、甲氰菊酯、啮螨酯、噻螨酮、克螨特、啮螨酮和吡螨胺。

[0210] 有关农业保护剂（即杀虫剂、杀线虫剂、杀螨剂和生物试剂）的一般参考文献包括 The Pesticide Manual, 第 13 版, C. D. S. Tomlin 编辑, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, U. K., 2003) 和 The BioPesticide Manual, 第 2 版, L. G. Copping 编辑, British Crop Protection Council, Farnham, Surrey, U. K., 2001。

[0211] 尤其值得注意的是组分 (e) 选自：阿巴美丁、啉虫脒、氟丙菊酯、阿维菌素、印苦楝子素、甲基谷硫磷、联苯菊酯、扑虱灵、杀螟丹、溴虫腈、氯吡硫磷、可尼丁、氟氯氰菊酯、 β -氟氯氰菊酯、三氟氯氰菊酯、 λ -三氟氯氰菊酯、氯氰菊酯、赛灭净、溴氰菊酯、丁醚脒、迪厄尔丁、除虫脒、乐果、呋虫胺、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、硫丹、顺式氰戊菊酯、乙虫腈、苯硫威、苯氧威、氰戊菊酯、氟虫腈、氟啉虫酰胺、氟虫酰胺、氟虫脒、氟铃脒、氟蚁脒、吡虫啉、茚虫威、虱螨脒、氰氟虫脒、乙肟威、甲氧虫酰胺、杀螨菌素肟、烟碱、烯啉虫胺、硝乙脒噻唑、双苯氟脒、草氢酰、吡蚜酮、除虫菊酯、啮螨酮、啉虫丙醚、新啮唑啉类杀虫剂、蚊蝇醚、理阿诺碱、多菌虫素、多杀菌素、季酮螨酯、螺甲螨酯、螺虫乙酯、虫酰胺、噻虫啉、噻虫嗪、硫双灭多威、杀虫双、啮虫酰胺、四溴菊酯、啮蚜威、杀虫脒、苏云金芽孢杆菌鳊泽亚种、苏云金芽孢杆菌库尔斯塔克亚种、核型多角体病毒和胶囊包封的苏云金芽孢杆菌 δ -内毒素。

[0212] 值得注意的是组分 (e) 选自不是生物有机体（即不包括例如病毒、细菌和真菌）的生物学活性试剂。

[0213] 本发明的悬浮浓缩组合物可任选还包含按重量计至多约 15% 的一种或多种附加制剂成分作为组分 (f)。可能的附加制剂成分，换句话讲作为助剂的实例为防冻剂、增稠试剂、防腐剂（如化学稳定剂或生物杀灭剂）和化肥。如果组分 (f) 存在的话，按所述组合物的重量计，其量通常为至少 0.01%，更典型至少 0.1%。

[0214] 当组分 (f) 包含基本上由一种或多种防冻剂组成的防冻剂组分时，按所述组合物的重量计，防冻剂组分的量通常为至多约 7%。当防冻剂组分存在时，按所述组合物的重量计，其量通常至少约 0.1%。按所述组合物的重量计，通常所述防冻剂组分不超过约 5%，并且更典型约 4%。值得注意的是本发明的组合物，其中防冻剂组分与组分 (c) 的重量比在 1 : 5 至 1 : 20 范围内。

[0215] 防冻剂的实例包括二醇例如乙二醇、二甘醇、丙二醇、双丙二醇、甘油、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇或分子量在约 200 至约 1000 道尔顿范围内的聚乙二醇。尤其适用于本发明的组合物的防冻剂包括乙二醇、丙二醇、甘油、1,3-丙二醇和 1,2-丙二醇。

[0216] 出于包括商业可获得性和成本在内的原因，值得注意的是本发明的组合物，其中组分 (f) 包含选自乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇和 1,2-丙二醇的防冻剂。尤其值得注意的

是本发明的组合物,其中组分(f)包含乙二醇或丙二醇。

[0217] 增稠试剂(即增稠剂)增加连续液体介质的粘度,其中固体颗粒(如组分(a))悬浮并因此降低它们沉降的倾向。因为组分(b)还增加粘度,在组分(f)中包括一种或多种增稠试剂一般不是必需的,并且实际上可能为无益的(如果所述组合物的粘度已经差不多为期望的)。如果组合物相对于组分(b)包含大量的组分(c),尤其是当组分(b)主要包含相对低分子量(即小于约3500道尔顿)的非离子EO/PO嵌段共聚物,在组分(f)中包括一种或多种增稠试剂可有益于减缓组分(a)颗粒的沉降。可用于本发明的组合物增稠试剂的实例包括多元醇如甘油,包括杂多糖如黄原胶的多糖和具有非常小粒度(如2nm)的水合粘土如水合硅铝酸镁ACTI-GEL 208(Active Minerals)。值得注意的是甘油具有防冻剂和增稠剂两者的特性。增稠剂和它们的应用广泛的目录可见于McCutcheon's 2005,第2卷:Functional Materials,MC Publishing Company出版。如果组分(f)包含增稠试剂组分,所述增稠试剂组分按所述组合物的重量计通常为至少约0.1%,并且不大于约5%。

[0218] 当组分(f)包含基本上由一种或多种稳定剂或生物杀灭剂组成的防腐剂组分时,按所述组合物的重量计,防腐剂组分的量通常为至多约1%。当防腐剂组分存在时,按所述组合物的重量计,其量通常至少约0.01%。所述防腐剂组分的量通常不超过组合物总重量的约1%,更通常约0.5%,最典型约0.3%。

[0219] 稳定剂可以防止活性成分(即组分(a)和/或组分(e))在储存期间降解,例如抗氧化剂(例如丁基羟基甲苯)或pH调节剂(例如柠檬酸或乙酸)。生物杀灭剂可以防止或减小配制的组合物内的微生物污染。尤其适宜的生物杀灭剂为杀菌剂,如LEGEND MK(5-氯-2-甲基-3(2H)-异噻唑啉酮与2-甲基-3(2H)-异噻唑啉酮的混合物)、EDTA(乙二胺四乙酸)、甲醛、苯甲酸或1,2-苯并异噻唑-3(2H)-酮或其盐,如PROXEL BD或PROXEL GXL(Arch)。值得注意的是本发明的组合物,其中组分(f)包含生物杀灭剂,具体地讲杀菌剂,如1,2-苯并异噻唑-3(2H)-酮或一种其盐。

[0220] 组分(f)还可包含一种或多种化肥(即植物营养素)。包括在组分(f)中的化肥可提供主要的植物营养素,如氮、磷和钾和/或微量营养素,如锰、铁、锌和钼。值得注意的是,包括在组分(f)中的为微量营养素,如锰、铁、锌和钼。化肥作为在喷雾罐中制备的混合物更便利地施用,并因此通常本发明的组合物不包含显著量的化肥。如果组分(f)包含一种或多种化肥,它们按所述组合物的重量计,通常的量为至少约0.1%,并且不超过约10%,尽管可包括更的大量。

[0221] 其它制剂成分可被包括在本发明的组合物中作为组分(f),如流变改性剂、染料等。这些成分是本领域的技术人员已知的,并且可以参见例如由MC Publishing Company每年出版一次的McCutcheon's,第2卷:Functional Materials。

[0222] 本发明悬浮浓缩组合物的制备通常包括研磨氰虫酰胺活性成分(即组分(a))和水(即组分(c))的混合物直至氰虫酰胺的颗粒已被研磨成期望的粒度(通常小于10 μ m)。制备颗粒悬浮液和分散体的方法是众所周知的,并且包括球磨、珠磨、砂磨、胶体磨和气磨,组合有高速混合,高速混合通常涉及高剪切。尤其值得注意的是用于该步骤的球磨或珠磨。在悬浮浓缩物中的其它组分,如组分(b),可被包括在用于研磨过的混合物中,或随后与研磨的混合物混合。然而,包含最初具有大于10 μ m粒度且低水溶解度的固体颗粒的其它组分通常包括在用于研磨的混合物中。尽管非离子EO/PO嵌段共聚物组分(b)和任选的附加

表面活性剂组分 (d) 可在研磨组分 (a) 和组分 (c) 的混合物之后被加入,通常组分 (b) 和 / 或组分 (d) 的一部分被包括在用于研磨的混合物中以有利于研磨组分 (a) 至小的粒度 (即小于 10 μ m)。

[0223] 当本发明的悬浮浓缩组合物包含相对高浓度的组分 (b) 时,其可尤其有利于在研磨组分 (a) 和组分 (c) 的混合物之后,添加大多数或所有的组分 (b)。通常摇动器适用于混合组分 (b) 与研磨过的组分 (a) 和组分 (c) 的混合物。然而,取决于组分 (b) 的物理特性和其在本发明的组合物中的浓度,可形成为粘稠的或甚至凝胶样的液晶相。就混合此类粘稠的或凝胶样的混合物而言,可使用双螺杆捏合机或三滚轴磨。

[0224] 施加本发明的组合物的所需的方法例如喷雾、雾化、撒播或浇灌将取决于所期望的目标和给定的环境,并且易于由本领域的技术人员确定。虽然本发明的杀虫悬浮浓缩组合物可以直接施加到昆虫害虫或其环境上,但是通常首先用水将杀虫悬浮浓缩组合物稀释以形成稀释的组合物,然后用有效量的稀释的组合物接触昆虫害虫或其环境以防治昆虫害虫。在与水混合之后,由本悬浮浓缩组合物形成的所得稀释的组合物通常包含组分 (a) 的固体颗粒悬浮液。可通过包括喷雾在内的多种方法将该稀释的组合物施加到昆虫害虫或其环境上。现已发现,本发明的杀虫悬浮浓缩组合物在用水稀释、喷雾至植物叶然后干燥,提供显著的防治以叶子为食的刺吸式同翅目昆虫害虫。此类防治可包括杀死害虫,干扰它们的生长、发育或繁殖,和 / 或抑制它们的进食。此外,促进氰虫酰胺吸收至叶子还增加随后的防水洗性 (如在暴露于雨水时)。

[0225] 向植物叶施用杀虫有效量的上述稀释的组合物也可防治其它食植性昆虫害虫。因此,本发明的方法的一个方面为用于保护植物的叶子免受食植性昆虫害虫的侵害的方法,所述方法包括使所述叶子与杀虫有效量的上述稀释的组合物接触。可用该方法保护各种各样植物物种的叶子。此类植物物种的实例包括:芸苔属 (高丽菜) 作物如西兰花、芽甘蓝、卷心菜、菜花和油菜籽 (如卡诺拉);其它多叶的蔬菜如芹菜、水芹、菊苣、茴香、莴苣、欧芹、大黄、菠菜和唐莴苣;葫芦科植物如黄瓜、葫芦、香瓜和其它香瓜、南瓜、西葫芦、西瓜和笋瓜;茄属的作物如茄子、胡椒、马铃薯和番茄;甘薯和薯蓣;豆类如豌豆、菜豆和大豆;树果如梨果 (如苹果、梨)、硬核类 (如桃子、蜜桃、杏、李子、李杏、樱桃) 和柑橘类 (如橙、柠檬、酸橙、橘子、橘柚、柚子、柚子);小的果实如草莓、蓝莓、树莓、黑莓和波伊森莓;谷类食物如小麦、燕麦、大麦、裸麦、稻和玉米;其它作物如向日葵、棉花和葡萄;牧场草和草皮草;和其它景观、园艺和花卉生产的植物物种。

[0226] 该用途包括保护包含基因工程 (即转基因) 或诱变改性引入而提供有利特征的遗传物质的作物和其它植物。此类特征的实例包括耐除草剂、耐食植性害虫 (例如昆虫、螨虫、蚜虫、蜘蛛、线虫、蜗牛、植物病原真菌、细菌和病毒)、植物生长性改善、对不利生长环境 (诸如高温或低温、低土壤湿度或高土壤湿度和高盐度) 的耐受性增强、开花或结果提高、收获量增大、成熟更快、所收获产品的质量和 / 或营养价值更高、或所收获产品的储藏或加工性改善。可将转基因植物改性,以表达多种特征。包含由基因工程或诱变提供的特征的植物实例包括:表达除虫性苏云金芽孢杆菌毒素的各种玉米、棉花、大豆和马铃薯,如 YIELD GARD®、KNOCKOUT®、STARLINK®、Bollgard®、NuCOTN® 和 NEWLEAF®, 和各种耐除草剂的玉米、棉花、大豆和油菜籽,如 ROUNDUP READY®、LIBERTY LINK®、IMI®、STS® 和 CLEARFIELD®, 以及表达 N-乙酰基转移酶 (GAT) 以提供对草甘膦除草剂抗性的作物,或包含 HRA 基因、提供

对除草剂的抗性、抑制乙酰乳酸合酶 (ALS) 的作物。本发明的组合物可与由基因工程或诱变改性引入的特征协同相互作用,从而增强特征的表现或效果,或增强本发明的组合物的昆虫害虫防治效果。具体地讲,本发明的组合物可与对无脊椎害虫具有毒性的蛋白质或其它天然产品的表现表现协同相互作用,以提供对这些害虫的大于累加的防治效果。

[0227] 如在本公开中所提及,术语“昆虫害虫”和“食植性昆虫害虫”包括鳞翅目的幼虫,如行军虫、切根虫、尺蠖和夜蛾科的棉铃虫(如秋粘虫 (*Spodoptera fugiperda* J.E.Smith)、甜菜夜蛾 (*Spodoptera exigua* Hübner)、小地老虎 (*Agrotis ipsilon* Hufnagel)、卷心菜尺蠖 (*Trichoplusia ni* Hübner)、烟草蚜虫 (*Heliothis virescens* Fabricius));螟蛾科的钻蛀虫、鞘蛾、结网毛虫、松果梢斑螟、菜青虫和雕叶虫(如欧洲玉米螟 (*Ostrinia nubilalis* Hübner)、脐橙螟 (*Amyelois transitella* Walker)、玉米根草螟 (*Crambus caliginosellus* Clemens)、草地螟 (*Herpetogramma licarsisalis* Walker));卷叶蛾科的卷叶虫、蚜虫、种子蠕虫和果虫(如苹果小卷蛾 (*Cydia pomonella* L. (L.means Linnaeus))、葡萄浆果蛾 (*Endopiza viteana* Clemens)、梨小食心虫 (*Grapholita molesta* Busck));和许多其它经济学上重要的鳞翅目(如小菜蛾(菜蛾科的 *Plutella xylostella* L.)、棉红铃虫(麦蛾科的 *Pectinophora gossypiella* Saunders)、舞毒蛾(毒蛾科的 *Lymantria dispar* L.));鞘翅目叶片饲养的幼虫和成虫,包括长角象鼻虫科、豆象科和象甲科的象鼻虫(如 boll weevil(*Anthonomus grandis* Boheman)、稻水象甲 (*Lissorhoptrus oryzophilus* Kuschel)、米象 (*Sitophilus oryzae* L.));叶甲科的跳甲、守瓜、根虫、叶甲、马铃薯甲虫和潜叶虫(如科罗拉多马铃薯甲虫 (*Leptinotarsa decemlineata* Say)、西部玉米根虫 (*Diabrotica virgifera virgifera* LeConte));金龟子科的金龟子和其它甲虫(如日本金龟子 (*Popillia japonica* Newman) 和欧洲金龟子 (*Rhizotrogus majalis* Razoumowsky));叩头虫科的线虫和小蠹虫科的树皮甲虫;革翅目的成虫和幼虫,包括蠹蛾科的蠹蛾(如欧洲球蠹 (*Forficula auricularia* L.)、黑蠹蛾 (*Chelisoches morio* Fabricius));半翅目和同翅目的成虫和蛹如盲蝽科的盲蝽、蝉科的蝉、大叶蝉科的叶蝉(如 *Empoasca* 属)、蜡蝉科和稻虱科的蜡蝉、角蝉科的角蝉、木虱科的木虱、粉虱科的粉虱、蚜科的蚜虫、根瘤蚜科的根瘤蚜、粉蚧科的粉蚧、介壳虫科、盾介壳虫科和硕介壳虫科的介壳虫、网蝽科的网蝽、蝽科的椿象、长蝽科的高粱长蝽(如 *Blissus* 属)和其它茶籽盾蝽、沫蝉科的沫蝉、缘蝽科的南瓜缘蝽和红蝽科的红蝽以及污棉虫;直翅目的成虫和不成虫,包括蚱蜢、蝗虫和蟋蟀(如迁徙蚱蜢(如血黑蝗、特种蝗托马斯)、美洲蚱蜢(如 *Schistocerca americana* Drury)、沙漠蝗虫 (*Schistocerca gregaria* Forskal)、飞蝗 (*Locusta migratoria* L.)、蝼蛄 (*Gryllotalpa* 属));双翅目的成虫和不成虫,包括潜叶虫、蠅、果蝇(实蝇科)、眼蝇(如黑麦秆蝇)、犹太粪蛆和其它长角亚目;缨尾目的成虫和不成虫,包括葱蓟马 (*Thrips tabaci* Lindeman) 和其它叶片饲养蓟马。值得注意的是本发明以分类学顺序防治食植性昆虫害虫的方法,所述分类学科选自半翅目(尤其是粉虱科、蚜科、大叶蝉、稻虱)和鳞翅目(尤其是麦蛾科、毒蛾科、夜蛾科、菜蛾科、螟蛾科和卷蛾科)。尤其值得注意的是本发明以分类学科防治食植性昆虫害虫的方法,所述分类学科选自粉虱科、蚜科、稻虱科和大叶蝉科。

[0228] 尽管用水稀释形成的足够浓度的本悬浮浓缩组合物的喷雾组合物可提供充分的防治昆虫害虫的效果,单独配制的辅剂产品也可被加入到喷雾罐混合物中。这些另外的辅

剂通常称为“喷雾辅剂”或“罐混合辅剂”，并且包括在喷雾罐中混合以改善杀虫处理性能的任何物质，其通过例如以下方式来改善杀虫处理性能：提高效果（例如生物利用度、粘附力、渗透、覆盖均匀性和保护持久性），或将与不相容、起泡、漂流、蒸发、挥发和降解有关的喷雾施用问题减至最小或消除。因为通常没有单独的辅剂可以提供所有这些有益效果，所以通常将相容的辅剂合并以实现多种功能。为了获得最佳性能，根据活性成分的特性、制剂和靶标（例如农作物、昆虫害虫）来选择辅剂。

[0229] 在喷雾辅剂当中，最通常使用油，所述油包括作物油、作物油浓缩物、植物油浓缩物和甲基化种子油浓缩物来提高杀虫剂的效果，这可能是通过促进更均匀且一致的喷雾沉积来实现的。在其中可能由油或其它与水不混溶的液体引起的植物毒性的重要情况下，由本发明的组合物制备的喷雾组合物一般不包含油基喷雾辅剂。然而，在其中由油基喷雾辅剂造成的植物毒性在商业上无关紧要的情况下，由本发明的组合物的组合物制备的喷雾组合物也可包含油基喷雾辅剂，这可潜在地进一步增加对昆虫害虫的防治，尤其是叶片刺吸式害虫，以及耐雨性。

[0230] 被认为是“作物油”的产品通常包含 95% 至 98% 的石蜡或石脑油基石油和 1% 至 2% 的一种或多种起乳化剂作用的表面活性剂。被认为是“作物油浓缩物”的产品通常由 80% 至 85% 的可乳化石油基油和 15% 至 20% 的非离子表面活性剂组成。被恰当地认为是“植物油浓缩物”的产品通常由 80% 至 85% 的植物油（即种子油或果实油，最通常来自棉花、亚麻子、大豆或向日葵）和 15% 至 20% 的非离子表面活性剂组成。通过用通常衍生自植物油的脂肪酸甲酯替代植物油可以改善辅剂性能。甲基化种子油浓缩物的实例包括：MSO[®] Concentrate (UAP-Loveland Products, Inc.) 和 Premium MSO Methylated Spray Oil (Helena Chemical Company)。加到喷雾混合物中的油基辅剂的量通常不超过约 2.5 体积%，并且更通常地其量为约 0.1 体积% 至约 1 体积%。加到喷雾混合物中的油基辅剂的施用量通常介于约 1L 至约 5L 每公顷，并且甲基化种子油基辅剂通常特别以约 1L 至约 2.5L 每公顷的施用量使用。

[0231] 包含油、具有或不具有乳化剂的喷雾辅剂（尤其是甲基化种子油）在罐混合物中与本发明的杀虫悬浮浓缩组合物相容。因此，本发明的一个实施方案涉及防治昆虫害虫的方法，所述方法包括用水稀释本发明的杀虫悬浮浓缩组合物并任选加入辅剂例如甲基化种子油（以任何顺序加入或混合）以形成稀释的组合物，并且使昆虫害虫或其环境与有效量的所述稀释的组合物接触。

[0232] 杀虫悬浮浓缩组合物与用于将其稀释的水的体积的体积比一般在约 1 : 100 至约 1 : 1000，更典型约 1 : 200 至约 1 : 800，并且最典型约 1 : 300 至约 1 : 600 的范围内。为了有效防治昆虫害虫（即杀虫有效量），所需的稀释的组合物量取决于多种因素，所述因素包括氰虫酰胺（即组分 (a)）和在杀虫悬浮浓缩组合物中任何其它杀昆虫剂的浓度，在水中的稀释程度，昆虫害虫对于氰虫酰胺和任何其它杀昆虫剂和环境条件以及其它辅剂浓度的感药性，但是可以由本领域的技术人员通过计算和简单实验来容易地确定。

[0233] 无需进一步详尽说明，据信本领域的技术人员使用以上所述内容可将本发明利用至最大限度。因此，下列实施例应被理解为仅仅是举例说明性的，并且不以任何方式限制本公开。

[0234] 表 1 描述了用于实施例和比较实施例的非离子 EO/PO 嵌段共聚物。所有这些 EO/

P0 嵌段共聚物为 BASF Corporation 的产品。关于这些 E0/P0 嵌段共聚物的分子量和 HLB 值得自 Guo 等人的 Journal of Colloid and Interface Science 2006, 298, 441-450。关于 TETRONIC 904 和 90R4 的数据分别得自美国专利公开 7 534 324 和 7 541 386。

[0235] 表 1: 非离子 E0/P0 嵌段共聚物的同一性

[0236]

<u>商品名</u>	<u>类型</u>	<u>MW (道尔顿)</u>	<u>HLB</u>
PLURONIC L31	泊洛沙姆	1100	5
PLURONIC L44	泊洛沙姆	2200	16
PLURONIC L64	泊洛沙姆	2900	15
PLURONIC P103	泊洛沙姆	4950	9
PLURONIC P104	泊洛沙姆	5900	13
PLURONIC F108	泊洛沙姆	14600	27
PLURONIC 25R4	反向泊洛沙姆	3600	8
TETRONIC 904	泊洛沙胺	6700	15
TETRONIC 90R4	反向泊洛沙胺	7240	7

[0237] 表 2 描述了用于实施例和比较实施例中的其它成分

[0238] 表 2: 其它成分的同一性

[0239]

<u>名称</u>	<u>同一性</u>
化合物 1	3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺
ATLOX 4913 (Croda)	甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/聚乙二醇接枝共聚物
ATLOX 4894 (Croda)	聚氧乙烯烷基醚和聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物的混合物
AGNIQUE DFM111S (Cognis Corp)	二甲基硅氧烷
PROXEL GXL (Arch)	1,2-苯并异噻唑-3(2H)-酮钠
RHODOPOL 23 (Rhodia)	黄原胶 (杂多糖)
ACTI-GEL 208 (Active Minerals)	含水的硅铝酸镁

[0240] PCT 专利公布 W02006/062978 公开了用于制备 3-溴-1-(3-氯-2-吡啶基)-N-[4-氰基-2-甲基-6-[(甲氨基)羰基]苯基]-1H-吡唑-5-甲酰胺 (即化合物 1) 的方法。该公布的实施例 15 公开了化合物 1 作为在 177-181°C 下熔融的粉末 (具有明显的分解) 的制备, 所述粉末为容易水合的多晶型晶体形式。实施例 15 还公开了从 1-丙醇中重结晶以提供在 217-219°C 下熔融的结晶, 所述结晶为对水合有抗性的无水的多晶型晶体形式。用于本发明实施例和比较实施例中的化合物 1 的样品被测定出包含按重量计约 94-96% 的化合物 1, 据信这为这两种多晶型晶体形式的混合物。

[0241] 在下文公开的实施例中报道的化合物 1 的量和重量百分比涉及材料的技术物质重量 (包含约 94-96% 的化合物 1), 不是化合物 1 的实际重量。类似的, 报道的 E0/P0 共聚物与化合物 1 的比率基于包含化合物 1 的技术物质重量计算, 而不是化合物 1 自身的实际重量。

[0242] 实施例 1-8 和比较实施例 B

[0243] 用于制备实施例 1-8 和比较实施例 B 组合物的一般方法

[0244] 在 250-mL 配备有塔顶搅拌器的不锈钢烧杯中, 搅拌混合列于表 3 和表 4 中的成分以制备 100g 的混合物。将所述混合物使用转子固定混合器 (Polvtron PT 3000, Kinematica AG, Switzerland) 匀化, 然后使用 50mLEiger Motormill (由 Eiger Machinery Inc., Chicago, Illinois 生产的水平珠磨机) 研磨至约 1 微米中值粒度, 以制备相应的悬浮浓缩物实施例组合物。

[0245] 表 3: 实施例 1-8 的组合物成分

[0246]

<u>成分</u>	<u>功能</u>	<u>重量%</u>
化合物 1	活性成分	4.29
Atlox 4913	分散剂	0.64
ATLOX 4894	分散剂	0.43
ACTI-GEL 208	增稠剂	0.50
AGNIQUE DFM111S	消泡剂	0.11
PROXEL GXL	生物杀灭剂	0.05
丙二醇	防冻剂	4.00
RHODOPOL 23	增稠剂	0.10
水	稀释剂	40.00
EO/PO 嵌段共聚物	辅剂	49.88
(参见表 4)		

[0247] 表 4: 实施例 1-8 的 EO/PO 嵌段共聚物

[0248]

<u>实施例</u>	<u>商品名</u>
1	PLURONIC L31
2	PLURONIC L44
3	PLURONIC L64
4	PLURONIC P103
5	PLURONIC P104
6	PLURONIC 25R4
7	TETRONIC 904
8	TETRONIC 90R4
比较实施例 B	PLURONIC F108

[0249] 粉虱防治的测试

[0250] 为了评价对银叶粉虱 (*Bemisia tabaci* Gennadius) 的防治效果, 每个试验单元由具有至少两个真实的叶片的 14-21 天龄的棉花植物组成, 所述棉花植物种植在 Redi-earth® 培养基 (Scotts Co.) 中。将植株置于带有筛网的笼子中, 其中引入银叶粉虱成虫并且让其排卵大约 24 小时。仅使用表现出排卵的植株进行测试。在喷雾测试溶液之前, 再次检查植株的卵孵化和虱居留。将每个植株上的一个叶片视为一次重复; 每次处理采用四次重复。

[0251] 用水稀释所有配制的物质以制备包含 200ppm 氰虫酰胺的测试混合物。用于喷雾的测试混合物为具有浑浊水外观的均匀分散体。使用 TeeJet 扁平扇形喷雾喷嘴在最高植株上方 7.5 英寸 (19cm) 处对植株进行喷雾。对于 468L/ha 的相等量, 调节喷雾流速至 5.5mL/sec。

[0252] 喷雾后, 让植株在通风的围起来的环境中干燥, 并且在生长室中以下述条件保持 6

天:50%的相对湿度,在28℃下的16小时光照(作为白天)和在24℃下的8小时黑暗(作为夜间)。从每个测试植株取下所有叶片后,通过计数存在于叶片下侧的死亡和存活的蛹来进行评估。使用收集的数据,作为防治量度计算对于每个处理剂死亡率百分比。

[0253] 发现实施例1-8的组合物提供大于50%的防治。与此相反,发现为包含小于2%的EO/PO嵌段共聚物的氰虫酰胺含水悬浮浓缩物,根据PCT公开W02008/069990比较实施例A制备的组合物(本文认为是本发明比较实施例A),提供小于10%的防治。同样地,发现其中所述EO/PO嵌段共聚物为PLURONIC F108的本发明比较实施例B的组合物提供小于10%的防治。

[0254] 实施例9-11和比较实施例C

[0255] 实施例9-11的组合物通过混合研磨过的氰虫酰胺含水悬浮液(随后认为是“研磨基料”)与非离子EO/PO嵌段共聚物制备。

[0256] 实施例9-11和比较实施例C组合物的研磨基料的制备

[0257] 在带有挡板的500-mL金属烧杯中将ATLOX 4913(9.135g)和ATLOX 4894(6.105g)与水(74.775g)混合。向所得溶液中添加化合物1(60.000g)。小心混合所得混合物直至所有的化合物1已被润湿进入所述溶液。然后使用120cm³的0.6mm至0.8mm ER120S小珠(SEPR, Paris, France)和标准的1.75英寸(4.44-cm)由聚氨酯制得的得自Firestone Associates(Philadelphia, PA)的速分散叶片,以3000rpm旋转,将混合物研磨210分钟,同时在10℃下用水冷却所述烧杯。包含40重量%化合物1的制备的研磨基料为充分分散的、无粘的、白色悬浮液。使用Malvern Mastersizer®2000(Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, UK)的光散射分析表明中值粒度为1.0 μm。

[0258] 实施例9A-11D和比较实施例C的组合物的制备

[0259] 在表5中关于每个实施例规定的水量被称重倒入盖上的20cm³的玻璃管,随后是在表5中规定的EO/PO嵌段共聚物的量。所述的两个组分通过震荡充分混合,然后加入包含化合物1(0.70g)的上文所述的研磨基料(1.75g)。将所得混合物震荡充分,然后将包含所述混合物的管子置于滚轴上的油漆罐内(US Stoneware, Mahwah, NJ)并以约60rpm上下颠倒旋转过夜。大多数所得分散体为白色的自由流动的液体,但是一些包含更高量EO/PO嵌段共聚物的组合物(实施例10C、10D、11C、11D)为粘稠的糊剂。

[0260] 同样制备的是比较实施例C的组合物,除了包括的作为用来制备所述研磨基料的所述ATLOX 4894表面活性剂的两种组分中的一种的少量EO/PO嵌段共聚物,其不包括EO/PO嵌段共聚物。在ATLOX 4894中所述EO/PO嵌段共聚物的特性是否满足本发明组分(b)的需求对发明人是未知的。由于在ATLOX 4894中EO/PO嵌段共聚物组分的特征是未知的,并且所述量相对于PLURONIC EO/PO嵌段共聚物的量是微小的,所以ATLOX4894EO/PO嵌段共聚物没有包括在EO/PO嵌段共聚物与用于实施例9A至11D的化合物1比率的计算中。

[0261] 表5:实施例9A-11D和比较实施例C的组合物的选择组分

[0262]

实施例	水	EO/PO 嵌段共聚物		化合物 1	EO/PO 共聚物与 化合物 1 的比率
	量 (g)	同一性	量 (g)	量 (g)	
9A	7.55	PLURONIC L64	0.70	0.70	1:1
9B	6.75	PLURONIC L64	1.50	0.70	2.1:1
9C	5.25	PLURONIC L64	3.00	0.70	4.3:1
9D	2.15	PLURONIC L64	6.10	0.70	8.7:1
10A	7.55	PLURONIC P103	0.70	0.70	1:1
10B	6.75	PLURONIC P103	1.50	0.70	2.1:1
10C	5.25	PLURONIC P103	3.00	0.70	4.3:1
10D	2.15	PLURONIC P103	6.10	0.70	8.7:1
11A	7.55	PLURONIC P104	0.70	0.70	1:1
11B	6.75	PLURONIC P104	1.50	0.70	2.1:1
11C	5.25	PLURONIC P104	3.00	0.70	4.3:1
11D	2.15	PLURONIC P104	6.10	0.70	8.7:1
比较 实施例 C	8.25	—	< 0.07	0.70	< 0.1:1

[0263] 粉虱防治的测试

[0264] 将实施例 9A-9D、10A-10B 和 11A-11D 以及比较实施例 C 的组合物与水混合以形成包含 200ppm 的化合物 1 的喷雾混合物,并且使用描述用于测试实施例 1-8 的组合物方案的测试。实施例 10C 和 10D 的组合物没有被测试,因为所述组合物的粘度妨碍使用通常用于该测试的设备与水的快速混合。测试结果列于表 6 中。

[0265] 表 6 :200ppm 的化合物 1 对粉虱的防治

实施例	EO/PO 嵌段共聚物	EO/PO 共聚物与 化合物 1 的比率	防治百分比
9A	PLURONIC L64	1:1	14
9B	PLURONIC L64	2.1:1	36
9C	PLURONIC L64	4.3:1	78
9D	PLURONIC L64	8.7:1	92
10A	PLURONIC P103	1:1	4
10B	PLURONIC P103	2.1:1	73
11A	PLURONIC P104	1:1	27
11B	PLURONIC P104	2.1:1	54
11C	PLURONIC P104	4.3:1	89
11D	PLURONIC P104	8.7:1	89
比较 实施例 C	—	< 0.1:1	5

[0267] 为了测定由一些实施例组合物制备的喷雾混合物中的氰虫酰胺防治粉虱的 LC_{50} 和 LC_{90} 值,使用上述实施例 1-8 一般的测试方案,不同的是测试使用四个不同量的组合物进行(因此在喷雾混合物中提供四个不同浓度的化合物 1)。使用概率元分析,计算必须杀死 50% 和 90% (即 LC_{50} 和 LC_{90}) 的粉虱种群的计量,并且所述结果列于表 7。因为在测试的施用量下记录可忽略的防治,因此不能计算有意义的由比较实施例 A 的组合物制备的喷雾混合物中的氰虫酰胺防治粉虱的 LC_{50} 和 LC_{90} 值 (PCT 公开 W02008/069990 的比较实施例 A)。

[0268] 表 7 : 化合物 1 防治粉虱的 LC_{50} 和 LC_{90} 值。

[0269]

实施例	EO/PO 嵌段共聚物	EO/PO 共聚物与 化合物 1 的比率	LC_{50}	LC_{90}
9A	PLURONIC L64	1:1	342	679
9B	PLURONIC L64	2.1:1	175	379
9C	PLURONIC L64	4.3:1	157	311
9D	PLURONIC L64	8.7:1	95	216
10B	PLURONIC P103	2.1:1	154	268
11A	PLURONIC P104	1:1	226	492
11B	PLURONIC P104	2.1:1	137	465
比较 实施例 A	—	< 0.1:1 (*)	(**)	(**)

[0270] (*) 比较实施例 A 的组合物包含相对少量的 EO/PO 嵌段共聚物, 所述共聚物作为按重量计 2% 的 ATLOX 4894 表面活性剂组分中两种组分中的一种。在 ATLOX 4894 中所述 EO/PO 嵌段共聚物的特性是否满足本发明组分 (b) 的需求对发明人是未知的。

[0271] (**) 由于在测试率下可忽略的防治, 不能计算 LC_{50} 和 LC_{90} 。