



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102711455 A

(43) 申请公布日 2012.10.03

(21) 申请号 201080056949.3	<i>A01N 57/16</i> (2006.01)
(22) 申请日 2010.12.06	<i>A01N 53/06</i> (2006.01)
(30) 优先权数据	<i>A01N 47/34</i> (2006.01)
09015513 2009.12.15 EP	<i>A01N 47/22</i> (2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日	<i>A01N 53/08</i> (2006.01)
2012.06.15	<i>A01N 37/26</i> (2006.01)
(86) PCT申请的申请数据	<i>A01N 57/20</i> (2006.01)
PCT/EP2010/007404 2010.12.06	<i>A01N 51/00</i> (2006.01)
(87) PCT申请的公布数据	<i>A01P 3/00</i> (2006.01)
W02011/072811 EN 2011.06.23	<i>A01P 13/00</i> (2006.01)
(71) 申请人 科宁知识产权管理有限公司	<i>A01P 7/04</i> (2006.01)
地址 德国杜塞尔多夫	<i>A01N 25/02</i> (2006.01)
(72) 发明人 J·比戈拉略萨斯 S·梅尔莱特	
R·巴利斯 J·拉亚	
(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 11038	
代理人 李华英	
(51) Int. Cl.	
<i>A01N 25/30</i> (2006.01)	
<i>A01N 43/653</i> (2006.01)	
<i>A01N 33/22</i> (2006.01)	
<i>A01N 37/22</i> (2006.01)	

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

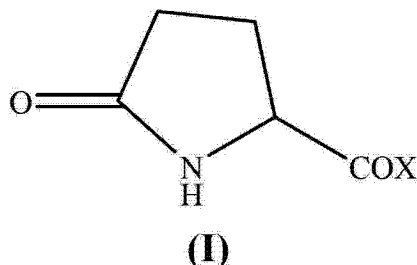
包含焦谷氨酸的衍生物的杀生物剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及农业化学组合物,包含 (a) 焦谷氨酸的酯和 / 或酰胺,和 (b) 杀生物剂。该组合物是透明的且展示改善的稳定性,即使在温度 5° 至 40°C 储存更长时间段。

1. 杀生物剂组合物, 包含
 - (a) 焦谷氨酸的酯和 / 或酰胺, 和
 - (b) 杀生物剂。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其特征在于其包含作为组分 (a) 的根据通式 (I) 的酯和 / 或酰胺,



其中 X 代表 $O[AO]_nR^1$ 或 NR^2R^3 , [AO] 代表 C_2-C_4 氧化烯烃单元, n 代表 0 或 1 至 100 的整数, R^1 代表氢、具有 1 至 22 个碳原子的烷基或烯基或 (四氢) 糠基残基, 而 R^2 和 R^3 相互独立地代表氢或具有 1 至 22 个碳原子的烷基或烯基。

3. 根据权利要求 1 和 / 或 2 的组合物, 其特征在于它们包含作为组分 (a) 的酯, 所述酯选自焦谷氨酸甲基酯, 焦谷氨酸乙基酯, 焦谷氨酸丙基酯, 焦谷氨酸丁基酯, 焦谷氨酸正辛基酯, 焦谷氨酸 -2- 乙基己基酯, 焦谷氨酸糠基酯, 焦谷氨酸四氢糠基酯或者它们的混合物。

4. 根据前述权利要求 1 至 3 中任一项的组合物, 其特征在于它们包含作为组分 (a) 的酰胺, 所述酰胺选自焦谷氨酸二甲基酰胺, 焦谷氨酸二乙基酰胺, 焦谷氨酸二丙基酰胺, 焦谷氨酸二丁基酰胺, 焦谷氨酸二 - 正辛基酰胺, 焦谷氨酸二 -2- 乙基己基酰胺或者它们的混合物。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的组合物, 其特征在于其包含选自除草剂、杀真菌剂、杀虫剂和植物生长调节剂的杀生物剂 (组分 b)。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项的组合物, 其特征在于它们包含选自唑类、乙氧氟草醚、敌稗、毒死蜱、联苯菊酯、氟酰胺、甜菜宁、溴氰菊酯、乙草胺、高效氯氟氰菊酯、草甘膦及其盐和草铵膦酸及其盐的杀生物剂。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项的组合物, 其特征在于其包含作为任选组分 (c) 的油组分或共溶剂。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项的组合物, 其特征在于其包含作为任选组分 (d) 的乳化剂。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项的组合物, 其特征在于其包含
 - (a) 0.1% 重量至 99% 重量的焦谷氨酸的酯和 / 或酰胺,
 - (b) 1% 重量至 99.1% 重量的杀生物剂,
 - (c) 0% 重量至 50% 重量的油组分或共溶剂, 和
 - (d) 0% 重量至 15% 重量的乳化剂,

条件是各量任选与水和 / 或多元醇加合至 100% 重量。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项的组合物, 其特征在于其显示含量 5% 重量至 50% 重量的活性物。

11. 焦谷氨酸的酯和 / 或酰胺的用途,其用作杀生物剂的溶剂或分散剂。

包含焦谷氨酸的衍生物的杀生物剂组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及农业化学品领域,并涉及包含某些酯和 / 或酰胺的杀生物剂组合物以及它们作为用于杀生物剂的溶剂或分散剂的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 杀生物剂,尤其是农药比如杀真菌剂、杀虫剂和除草剂,是保护并增加作物的重要农业辅剂。取决于各种且常常很特定的需要,存在显示迥异化学结构和行为的许多活性物。仍然,自现有技术熟知的是仍难以制备展示令人满意的稳定性的这些活性物的水溶液,特别是如果在很低温度或升高温度储存较长时间段。实际上,上述溶液显示分离或形成晶体的强烈倾向,这使得必需在每次施用之前将活性物再分散于组合物中以便获得均匀的产品。由于在常规用于施用植物处理试剂的含水配制剂的喷雾设备中存在数个过滤器和喷头,还出现额外的问题,其涉及在施用基于固体活性化合物的含水喷雾液期间活性化合物结晶从而阻断这些过滤器和喷头。

[0004] 欧洲专利申请 EP 0453899B1 (Bayer) 公开衍生自饱和 C₆-C₂₀ 脂肪酸的二甲基酰胺作为可做杀真菌剂应用的唑类衍生物的结晶抑制剂的用途。不幸的是,该专利中的二甲基酰胺仅对受限制数量的活性物有用。甚至在情况唑类和唑类衍生物的情况下,抑制不希望结晶的能力受到环境温度限制,而在溶液必须在约 5 至 10°C 温度使用的情况下产品接近无用。

[0005] 本发明的解决问题是确定用来开发新杀生物剂组合物的适宜的新溶剂,其使得得以与比市场可获得的那些相等或更高含量的活性物制得产品。新的溶剂需要是安全的且对环境友好,并且应允许获得浓缩的杀生物剂组合物(平均超过 25% 活性物)而无论杀生物剂化学结构如何,尤其是,该组合物应展示改善的溶剂化能力,贮藏稳定性和在 5 至 40°C 温度范围内对宽范围的杀生物剂减少的形成晶体倾向。最终,本发明的又一目的是设计具有提供优等乳液稳定性(尤其是关于不透明和分层)的特定共溶剂和乳化剂系统的乳油配制剂。

[0006] 发明描述

[0007] 本发明是指杀生物剂组合物,包含

[0008] (a) 焦谷氨酸的酯和 / 或酰胺,

[0009] (b) 杀生物剂,和任选地

[0010] (c) 油组分或共溶剂和 / 或

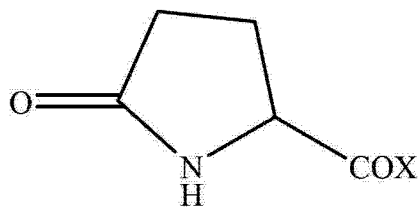
[0011] (d) 乳化剂。

[0012] 令人惊讶地,已观察到焦谷氨酸的酯和酰胺,优选二甲基酯、二丁基酯、2-乙基己基酯、糠基酯和二烷基酰胺与现有技术已知来自脂肪酸的二甲基酰胺相比显示改善的溶剂化能力。申请人已发现焦谷氨酸衍生物能够(甚至在严苛条件下)溶解或分散宽范围的杀生物剂,这是指在温度 5 至 40°C 经至少 4 周而不分相或沉降的贮藏时间。作为共溶剂将油组分特别是具有酯结构的那些加入组合物导致乳油配制剂显示增加的乳液行为和稳定性(尤其是关于不透明和分层)。

[0013] 焦谷氨酸的酯和酰胺

[0014] 根据本发明的酯和酰胺（组分 a）衍生自焦谷氨酸，其也称为氧脯氨酸。上述酸及其衍生物可在市场上获得，并且广泛地，尤其是对于美国，已知为膳食补充剂。优选种类符合通式 (I)

[0015]



(I)

[0016] 其中 X 代表 $O[AO]_nR^1$ 或 NR^2R^3 , [AO] 代表 C_2-C_4 氧化烯烃单元, n 代表 0 或 1 至 100, 优选 2 至 50 和最优选 5 至 25 的整数, R^1 代表氢, 具有 1 至 22, 优选 1 至 8, 最优选 1 至 4 个碳原子的烷基或烯基或 (四氢) 糠基残基, 而 R^2 和 R^3 相互独立地代表氢或具有 1 至 22, 也优选 1 至 8, 最优选 1 至 4 个碳原子的烷基或烯基。在长时间段内以及低温和高温下溶解或分散大量不同杀生物剂中展示最佳效能的最优选种类是焦谷氨酸甲基酯, 焦谷氨酸乙基酯, 焦谷氨酸丙基酯, 焦谷氨酸丁基酯, 焦谷氨酸正辛基酯, 焦谷氨酸 -2- 乙基己基酯, 焦谷氨酸糠基酯, 焦谷氨酸四氢糠基酯, 焦谷氨酸二甲基酰胺, 焦谷氨酸二乙基酰胺, 焦谷氨酸二丙基酰胺, 焦谷氨酸二丁基酰胺, 焦谷氨酸二 - 正辛基酰胺, 焦谷氨酸二 -2- 乙基己基酰胺, 焦谷氨酸吗啉酰胺和它们的混合物。只要公开了烷基酯或酰胺, 应理解对可能的异构体之一的引用举例说明了全部可能的异构体。只要涉及酯, 这些化合物还可以包括聚亚烷基二醇单元, 尤其是乙二醇或丙二醇单元或者它们的混合物, 例如通过用各自的烷氧基化醇来酯化焦谷氨酸获得的。相似产品公开于例如授予 Clariant 的 EP 1951666B1。

[0017] 杀生物剂

[0018] 本发明中的杀生物剂（组分 b）为植物保护剂，尤其是可杀死不同形式的存活生物体的化学物质，其用于例如医药、农业、林业和蚊虫控制领域。另外，认为所谓的植物生长调节剂也被认为属于杀生物剂。通常，杀生物剂分成两类：

[0019] o 杀有害物药，其包括杀真菌剂，除草剂，杀虫剂，杀藻剂，杀软体动物剂，杀螨剂和杀啮齿类剂（并入 The Pesticide Handbook, 14 版, BCPC 2006 作为参考）和

[0020] o 抗微生物剂，其包括杀菌剂 (germicide)、抗生素、抗细菌剂、抗病毒剂、抗真菌剂、抗原生动物剂和抗寄生虫剂。

[0021] 也可将杀生物剂加入其它物质（通常是液体）中来保护物质不受到生物体的感染和侵袭。例如，可将某些类型的季铵化合物 (quats) 加入池水或工业水系统中来用作杀藻剂，来保护水不受到藻类的感染和侵袭。

[0022] 杀有害物药

[0023] 美国环境保护局 (EPA, U.S. Environmental Protection Agency) 将杀有害物药定义为“打算用于防止、毁坏、驱散或减轻任何有害物的任何物质或物质的混合物”。杀有害物药可以是化学物质或生物试剂（例如病毒或细菌），其针对有害物使用，所述有害物包括与人争食、毁坏财物、传播疾病或为公害的昆虫、植物病原体、杂草、软体动物、鸟、哺乳动物、

鱼、线虫（蛔虫）及微生物。在下列实例中，依照本发明，给出了适用于农化组合物的杀有害物药：

[0024] 杀真菌剂。杀真菌剂是用于控制有害物的三种主要方法之一（在这种情况下，用化学控制真菌）。杀真菌剂是用于防止真菌在花园和作物中传播的化合物。杀真菌剂也用于对抗真菌感染。杀真菌剂可以是触杀性的或内吸性的。触杀性杀真菌剂在喷雾于真菌表面时杀死真菌。内吸性杀菌剂在真菌死亡之前需要被真菌吸收。根据本发明的适宜杀真菌剂的实例涵盖下述化学类别和相应实例：

- [0025] ○ 氨基嘧啶比如乙嘧酚磺酸酯，
- [0026] ○ 苯胺基嘧啶比如嘧菌环胺，嘧菌胺，嘧霉胺，
- [0027] ○ 杂芳族比如噁霉灵，
- [0028] ○ 杂芳族烃比如土菌灵，
- [0029] ○ 氯苯基类 / 硝基苯胺比如氯苯甲醚，氯硝胺，五氯硝基苯，四氯硝基苯，甲基立枯磷，
- [0030] ○ 苯甲酰胺杀真菌剂比如苯酰菌胺，
- [0031] ○ 苯磺酰胺比如磺菌胺，
- [0032] ○ 苯并咪唑比如活化酸 (acibenzolar)，苯菌灵，苯并噻唑，多菌灵，麦穗宁，苯菌酮 (metrafenone)，烯丙苯噻唑，噻菌灵，咪唑嗪，和苯并咪唑前体杀真菌剂，
- [0033] ○ 氨基甲酸酯比如霜霉威，乙霉威，
- [0034] ○ 甲酰胺比如啶酰菌胺，双氯氰菌胺，噻唑菌胺，氟酰胺，吡噻菌胺 (penthioopyrad)，噻氟菌胺
- [0035] ○ 氯腈比如百菌清，
- [0036] ○ 肉桂酸酰胺比如烯酰吗啉，氟吗啉，
- [0037] ○ 氰基乙酰胺肟比如霜脍氰，
- [0038] ○ 环丙烷甲酰胺比如环丙酰菌胺，
- [0039] ○ 二甲酰亚胺比如异菌脲，辛噻酮，腐霉利，乙烯菌核利，
- [0040] ○ 二甲基二硫代氨基甲酸酯比如福美铁，百亩酸 (metam)，福美双，福美锌，
- [0041] ○ 二硝基苯胺比如氟啶胺，
- [0042] ○ 二硫代氨基甲酸酯比如代森锰铜，代森锰锌，代森锰，代森联，代森钠，丙森锌，代森锌，
- [0043] ○ 二硫杂环戊烷比如稻瘟灵，
- [0044] ○ 葡萄糖吡喃糖基抗生素比如链霉素，有效霉素，
- [0045] ○ 胍比如多果定，双胍辛，双胍辛胺，
- [0046] ○ 己糖吡喃羰基抗生素比如春雷霉素，
- [0047] ○ 羟基 N- 酰基苯胺比如环酰菌胺，
- [0048] ○ 咪唑比如抑霉唑，噁咪唑 (oxpoconazole)，稻瘟酯，咪鲜胺，氟菌唑，
- [0049] ○ 咪唑啉酮比如咪唑菌酮，
- [0050] ○ 无机物比如波尔多液，氢氧化铜，环烷酸铜，油酸铜，王铜，硫酸铜 (II)，硫酸铜，乙酸铜 (II)，碳酸铜 (II)，氧化亚铜，硫磺，
- [0051] ○ 异苯并呋喃酮比如四氯苯酞，

- [0052] o 杏仁酰胺比如双炔酰菌胺,
- [0053] o 吗啉比如十二环吗啉,丁苯吗啉,十三吗啉,苯锈啉,哌丙灵,螺环菌胺,aldimorph,
- [0054] o 有机锡比如三苯锡,
- [0055] o 噁唑烷酮比如噁霜灵,
- [0056] o 苯基酰胺比如苯霜灵,精苯霜灵,呋霜灵,甲霜灵,精甲霜灵,呋酰胺,
- [0057] o 苯基吡唑比如氟虫腓,
- [0058] o 苯基吡咯比如咯菌腓,
- [0059] o 苯脲比如戊菌隆,
- [0060] o 膦酸比如乙膦酸,
- [0061] o 邻氨基苯甲酸比如叶枯酞,
- [0062] o 邻苯二甲酰亚胺比如敌菌丹,克菌丹,灭菌丹,
- [0063] o 哌嗪比如嗪氨灵,
- [0064] o 丙酰胺比如稻瘟酰胺,
- [0065] o 吡啶比如啉斑脒,
- [0066] o 嘧啶比如氯苯嘧啶醇,氟苯嘧啶醇,
- [0067] o 吡咯并喹啉酮比如咯嗪酮,
- [0068] o Qils 比如氰霜唑,
- [0069] o 喹唑啉酮比如丙氧喹啉,
- [0070] o 喹啉比如苯氧喹啉 (quinoxifen),
- [0071] o 醌比如二氰蒽醌,
- [0072] o 磺酰胺比如甲苯氟磺胺,苯氟磺胺,
- [0073] o 嗜球果伞素类 (strobilurines) 比如嘧菌酯,二甲苯氧菌胺,噁唑菌酮,氟嘧菌酯,醚菌酯,苯氧菌胺,啉氧菌酯,吡唑醚菌酯,肟菌酯,肟醚菌胺,
- [0074] o 硫代氨基甲酸酯比如磺菌威,
- [0075] o 硫菌灵比如甲基硫菌灵,
- [0076] o 噻吩甲酰胺比如硅噻菌胺,
- [0077] o 三唑杀真菌剂比如氧环唑,联苯三唑醇,糠菌唑,环丙唑醇,苯醚甲环唑,烯唑醇,氟环唑,腓苯唑,氟唑唑,氟硅唑,粉唑醇,三氟苯唑,己唑醇,亚胺唑,种菌唑,叶菌唑,腓菌唑,戊菌唑,丙环唑,丙硫菌唑,硅氟唑,戊唑醇,四氟醚唑,三唑酮,三唑醇,灭菌唑,quinconazole,
- [0078] o 三唑并苯并噻唑比如三环唑,
- [0079] o 缬氨酸酰胺 (valinamide) 氨基甲酸酯类比如缬霉威,苯噻菌胺 (benthiavalicarb),
- [0080] o 氟吡菌胺,
- [0081] o 五氯苯酚,
- [0082] 和它们的混合物。
- [0083] 除草剂. 除草剂是一种用于杀死不必要的植物的杀有害物药。选择性除草剂杀死特定的目标,同时相对的对于必要的作物没有伤害。这些效应中的一些通过干扰杂草的生

长而起作用,并且通常基于植物激素。用于清理荒地的除草剂不具有选择性并杀死与之接触的所有植物体。除草剂广泛地应用于农业和景观草坪的管理。它们也应用于总的植物控制(total vegetation control, TVC)工程来维护高速公路和铁路。少数除草剂用于森林、牧场、及被指定为野生动物栖息的区域的管理。通常,能够使用包括各种化学类别和相应实例的活性成分

- [0084] o N-酰基苯胺比如敌稗
- [0085] o 芳氧基羧酸例如 2 甲 4 氯乙硫酯
- [0086] o 芳氧基苯氧基丙酸酯例如炔草酯, 氰氟草酯, 禾草灵 (diclofops), 吡氟禾草灵, 氟吡禾灵, 啶禾灵,
- [0087] o 氯乙酰胺例如乙草胺 (acetolochlor), 甲草胺, 丁草胺, 二甲吩草胺, 异丙甲草胺, 毒草胺
- [0088] o 环己烷二酮肟例如烯草酮, 烯禾啉, 三甲苯草酮,
- [0089] o 苯甲酰胺比如异噁酰草胺
- [0090] o 苯并咪唑比如麦草畏, 乙氧呋草黄
- [0091] o 二硝基苯胺例如氟乐灵, 二甲戊灵,
- [0092] o 二苯基醚例如苯草醚, 乙氧氟草醚,
- [0093] o 甘氨酸衍生物草甘膦, 其是内吸性非选择性 (灭除任意类型的植物) 除草剂, 用于免耕杀灭 (burndown) 并且用于转基因以抵抗其效果的作物中的杂草防治,
- [0094] o 羟基苄腈例如溴苯腈,
- [0095] o 咪唑啉酮例如咪唑菌酮, 甲咪唑烟酸, 甲氧咪草烟, 甲咪唑烟酸, 咪唑烟酸, 咪唑啉酸,
- [0096] o 异噁唑烷酮例如异噁草酮,
- [0097] o 百草枯比如联吡啶类,
- [0098] o 苯基氨基甲酸酯类例如甜菜安, 甜菜宁,
- [0099] o 苯基吡唑例如吡草醚 - 乙酯,
- [0100] o 苯基吡唑啉例如唑啉草酯,
- [0101] o 吡啶羧酸或合成的植物生长素例如氨基吡啶酸, 二氯吡啶酸, 和三氯吡氧乙酸,
- [0102] o 嘧啶基氧基苯甲酸例如双草醚 - 钠盐 (bispyrtbac-sodium)
- [0103] o 磺酰胺例如啶嘧磺隆, 四唑嘧磺隆, 苄嘧磺隆 - 甲酯, 氯磺隆, 啶嘧磺隆, 甲酰氨基嘧磺隆, 氟啶嘧磺隆 - 甲酯 - 钠盐, 烟嘧磺隆, 砒嘧磺隆, 磺酰磺隆, 苯磺隆 - 甲酯, 三氟啶磺隆钠盐, 氟胺磺隆, 三氟甲磺隆,
- [0104] o 三唑并嘧啶例如五氟磺草胺, 磺草唑胺, 双氟磺草胺,
- [0105] o 三酮例如硝磺草酮, 磺草酮,
- [0106] o 脲例如敌草隆, 利谷隆,
- [0107] o 苯氧基羧酸比如 2, 4-D, 2 甲 4 氯, 2 甲 4 氯丁酸, 2 甲 4 氯丙酸,
- [0108] o 三嗪比如莠去津, 西玛津, 特丁津,
- [0109] 和它们的混合物。
- [0110] 杀虫剂。杀虫剂是一种针对所有发育形式的昆虫使用的杀有害物药。其包括针对昆虫卵和幼虫使用的杀卵剂和杀幼虫剂。杀虫剂用于农业、医药、工业及家用。下文提及适

宜的杀虫剂化学类别和实例：

- [0111] o 阿维菌素, 甲氨基阿维菌素,
- [0112] o 氨基甲酸二酰胺类如氯虫苯甲酰胺 (rynaxypyr)
- [0113] o 合成的植物生长素比如阿维菌素 (avermectin),
- [0114] o 脘类比如双甲脘,
- [0115] o 邻氨基苯甲酸二酰胺比如氯虫苯甲酰胺,
- [0116] o 氨基甲酸酯类比如涕灭威, 克百威, 甲萘威, 灭多威, 2-(1- 甲基丙基) 苯基甲基氨基甲酸酯,
- [0117] o 氯化的杀虫剂比如例如, 毒杀芬, 滴滴涕, 六氯环己烷, γ - 六氯环己烷, 甲氧滴滴涕, 五氯苯酚, TDE, 艾氏剂, 氯丹, 开蓬, 狄氏剂, 硫丹, 异狄氏剂, 七氯, 灭蚁灵,
- [0118] o 保幼激素模拟比如吡丙醚,
- [0119] o 新烟碱类比如吡虫啉, 噻虫胺, 噻虫啉, 噻虫嗪,
- [0120] o 有机磷化合物比如乙酰甲胺磷, 保棉磷, 地散磷, 氯氧磷, 毒死蜱, 甲基毒死蜱, 二嗪磷, 敌敌畏 (DDVP), 百治磷, 乐果, 乙拌磷, 灭克磷 (dthoprop), 苯线磷, 杀螟硫磷, 倍硫磷, 噻啉磷, 马拉硫磷, 甲胺磷, 杀扑磷, 甲基 - 对硫磷, 速灭磷, 二溴磷, 氧乐果, 亚砷磷, 对硫磷, 甲拌磷, 伏杀硫磷, 亚胺硫磷, phostebupirim, 甲基嘧啶磷, 丙溴磷, 特丁硫磷, 杀虫畏, tribufos, 敌百虫,
- [0121] o 噁二嗪类如茚虫威,
- [0122] o 植物毒素衍生的化合物比如鱼藤 (鱼藤酮), 除虫菊, neem (印楝素), 烟碱, 咖啡因,
- [0123] o 引诱素比如诱蝇酮 (cuel lure), 甲基丁香酚,
- [0124] o 拟除虫菊酯比如例如, 烯丙菊酯, 联苯菊酯, 溴氰菊酯, 氯菊酯, 苄呋菊酯, 苯醚菊酯 (sumithrin), 胺菊酯, 四溴菊酯, 四氟苯菊酯,
- [0125] o 选择性摄食阻断剂比如氟啶虫酰胺, 吡蚜酮,
- [0126] o 多杀霉素类 (spinosyns) 例如多杀霉素
- [0127] 和它们的混合物。
- [0128] 植物生长调节剂. 植物激素类 (也称为植物激素) 是调节植物生长的化学品。植物激素类是植物中产生的信号分子并且以极低浓度存在。激素类局部地调节靶标细胞中的细胞过程, 并且在移动至其它位置的情况下, 局部地调节植物其它位置的细胞过程。与动物不同, 植物缺少产生和分泌激素类的腺体。植物激素类改造植物, 也即影响种子生长, 开花时间, 花卉性别, 叶子和果实衰老。它们影响组织向上生长和向下生长, 叶子形成和茎干生长, 果实发展和熟化, 植物寿命, 甚至植物死亡。激素类是植物生长的关键; 如果缺少它们, 植物多半会是未分化的细胞团。下文提及适宜的植物生长调节剂：
 - [0129] o Aviglycine,
 - [0130] o 单氰胺,
 - [0131] o 赤霉素比如赤霉酸,
 - [0132] o 季铵比如矮壮素, 甲哌鎗,
 - [0133] o 产乙烯剂比如乙烯利 (ethephone),
 - [0134] 杀啮齿类剂. 杀啮齿类剂是一类意欲杀死啮齿类动物的有害物防治化学品。啮齿

类动物的摄食行为反映了其为食腐动物,因此其难于被毒杀。它们会吃一小部分,然后等待,如果没有出现异样,它们才会继续吃。有效的杀啮齿类剂在致命浓度时必须是无色无味的,并且具有延迟效应。以下给出了合适的杀啮齿类剂的实例:

[0135] 抗凝血剂被定义为慢性(摄入致死剂量后 1~2 周死亡,很少立即死亡)、单剂量(第二代)或多剂量(第一代)累积性杀啮齿类剂。致命剂量的抗凝血剂会引起致命的内出血,例如溴鼠灵、杀鼠醚或杀鼠灵。这些有效剂量的物质为抗维生素 K, 阻断酶 K1-2, 3-环氧-还原酶(这种酶优选被 4-羟基香豆素 /4-羟基硫杂香豆素衍生物所阻断)和 K1-醌-还原酶(这种酶优选被茛满二酮衍生物所阻断),剥夺生物体活性维生素 K1 的来源。这导致了维生素 K 循环的破坏,致使不能产生重要的凝血因子(主要是凝血因子 II(凝血酶原)、VII(前转化素)、IX(Christmas 因子)和 X(Stuart 因子)。除了这种具体的代谢破坏外,毒性剂量的 4-羟基香豆素 /4-羟基硫杂香豆素和茛满二酮抗凝血剂会引起微血管(毛细血管)损伤,增加毛细血管的渗透率,引起弥散性内出血(出血)。这些效应是逐步的,在数天内发展,并且不会伴随任何受伤害的感觉,例如疼痛或剧痛。在中毒的最后阶段,衰竭的啮齿类动物因为低血容量循环休克或严重的贫血而虚脱,并且平静地死亡。杀鼠抗凝血剂可以是第一代试剂(4-羟基香豆素类:杀鼠灵、杀鼠醚;茛满二酮类:鼠完、敌鼠、氯鼠酮),这些试剂通常需要较高的浓度(通常在 0.005 至 0.1%之间),为积聚致死剂量需在数天内连续摄取,单次摄取之后活性差或者没有活性,并且较之第二代试剂毒性低,第二代试剂是 4-羟基香豆素的衍生物(鼠得克、溴鼠灵、溴敌隆和氟鼠灵)或 4-羟基-1-苯并硫杂环己二烯-2-酮,(4-羟基-1-硫杂香豆素),有时被不正确地称为 4-羟基-1-硫代香豆素,原因见杂环化合物),即噻鼠灵。第二代试剂的毒性远比第一代试剂强,其通常以较低的浓度应用于饵中(通常在 0.001~0.005%数量级),在单次摄入饵后即可致死,并且对变得耐受第一代抗凝血剂的啮齿类动物系仍然有效;因此第二代抗凝血剂有时被称为“超级杀鼠灵”。有时,抗生素可增强抗凝血杀啮齿类剂,最常见的为磺胺喹沙啉。这种联合(例如 0.05%的杀鼠灵+0.02%的磺胺喹沙啉,或 0.005%的鼠得克+0.02%的磺胺喹沙啉等)的目的在于抗生素/抑菌剂抑制代表了维生素 K 来源的肠/消化道共生微生物群。因此共生细菌被杀死,或其代谢被破坏且由其产生的维生素 K 减少,结果从逻辑上对抗凝血剂作出贡献。也可使用非磺胺喹沙啉的抗生素试剂,例如复方新诺明(co-trimoxazole)、四环素、新霉素或甲硝唑。另外的用于灭鼠诱饵中的协同作用是将抗凝血剂与具有维生素 D 活性的化合物一起使用,即胆钙化醇或麦角钙化醇(见下文)。所用的典型配方例如:0.025~0.05%的杀鼠灵+0.01%的胆钙化醇。在一些国家中甚至有固定的三组分杀啮齿类剂,即抗凝血剂+抗生素+维生素 D,例如 0.005%的鼠得克+0.02%的磺胺喹沙啉+0.01%的胆钙化醇。第二代抗凝血剂与抗生素和/或维生素 D 的联合被认为即使对于耐受性最强的啮齿动物种类也有效,虽然在诱饵中浓度为 0.0025~0.005%的一些第二代抗凝血剂(即溴鼠灵和噻鼠灵)毒性很强,以至于不存在耐受的啮齿动物种类,甚至对任何其他衍生物耐受的啮齿动物,在应用这些毒性最为强烈的抗凝血剂时也仍然会被可靠地除去。

[0136] 维生素 K₁ 被建议作为解毒剂,并且其已成功地作为解毒剂用于偶然或意外地(宠物中毒、企图自杀)接触了抗凝血剂有毒物的宠物或人。另外,由于这些有毒物通过抑制肝功能起作用,并且在毒素的发展期间一些凝血因子及总的循环血量缺乏。因此输血(视情况可存在凝血因子)可挽救意外接触这些有毒物的人员的生命,这比其他前期有毒物具有

优势。

[0137] o 金属磷化物已经作为一种杀死啮齿类动物的方法使用,并被认为是单剂量快速作用的杀啮齿类剂(通常单次摄取诱饵后1~3天死亡)。将由食物和磷化物(通常是磷化锌)组成的一定剂量诱饵置于啮齿类动物可以吃到的地方。啮齿动物消化系统中的酸会与磷化物反应生成有毒的磷化氢气体。这种控制有害物的方法可能用于对耐受一些抗凝血剂的啮齿动物,尤其是控制家鼠和田鼠;磷化锌诱饵也比大多数的第二代抗凝血剂便宜,所以在大量啮齿动物侵扰的情况下,首先通过应用大量的磷化锌减少其数量,然后持续地投予抗凝血剂诱饵彻底根除在起始快速作用有毒物下仍然存活的剩下的啮齿动物。相反地,在抗凝血剂诱饵毒杀后仍然存活的个别啮齿动物(剩下的啮齿动物)可通过预给饵给予其无毒的诱饵1~2周(这对于克服怯饵和使啮齿动物习惯于在提供特定的食物的特定的区域摄食是重要的,特别是当消灭鼠类时),随后使用与预给饵相同类型的有毒诱饵,直至诱饵停止消耗(通常在2~4天内)。如果诱饵的接受/嗜食性良好(即啮齿动物直接食用),则采用不同作用方式的交互杀啮齿类剂方法可实际或几乎100%地消灭区域内的啮齿动物群。

[0138] o 磷化物是快速作用毒鼠剂,其可使得老鼠通常在开放区域中死亡,而不会影响建筑物。其典型的实例是磷化铝(仅为烟熏剂)、磷化钙(仅为烟熏剂)、磷化镁(仅为烟熏剂)和磷化锌(于诱饵中)。通常将磷化锌加入啮齿类动物诱饵中,加入量约为0.75~2%。由于磷化物水解会释放磷化氢,因此诱饵会具有强烈、刺激性的大蒜味的特征。该气味会吸引(或至少不会驱散)啮齿类动物,但对其他哺乳动物具有驱散效果;但是,鸟类(特别是野生火鸡)对这种气味不敏感。

[0139] o 高血钙(Hypercalcemia)。钙化醇(维生素D)、胆钙化醇(维生素D₃)和麦角钙化醇(维生素D₂)用作杀啮齿类剂,其对啮齿类动物是有毒的,由于相同的原因对哺乳类动物是有益的,即其影响生物体中钙和磷的体内稳定。少量的维生素D是重要的(数个IU每千克体重每天,仅有零点几毫克),与大多数脂溶性维生素一样,大剂量的维生素D是有毒的,其会直接导致所谓的维生素过多症,即简单来说,维生素中毒。若严重中毒(即有毒物的剂量足够高),其最终会导致死亡。在啮齿动物摄食杀啮齿类剂诱饵时,其主要通过增加从食物中吸收钙,使骨-基质-固定钙成离子化形式(主要是碳酸氢钙阳离子,部分结合血浆蛋白, [CaHCO₃]⁺),从而提高钙水平,引起高钙血综合症,所述钙离子在血浆中溶解和循环,当摄入致死剂量后,游离的钙水平升至足够高从而使得血管、肾、胃壁和肺矿化/钙化(在组织中形成钙化物、钙盐/复合物的结晶,因此损伤组织),进一步导致心脏问题(心肌对各种游离钙水平是敏感的,游离钙水平会影响心房和心室间心肌的收缩和兴奋的传导)和出血(由于毛细血管损伤),并可能导致肾衰竭。其被认为是单剂量、或累积性的(取决于所用的浓度;常用的0.075%诱饵浓度可致死大多数单次摄入大部分诱饵的啮齿动物)、亚慢性的(在食用诱饵后数天至一周之内死亡)。当单独使用时,胆钙化醇和麦角钙化醇的使用浓度分别是0.075%和0.1%。钙化醇的毒性具有一个重要的特征,即它们与抗凝血毒性剂具有协同作用。这意味着在同一诱饵中的抗凝血剂和钙化醇的混合物比诱饵中抗凝血剂和钙化醇的毒性的总和更加强烈,因此诱饵中相当低的钙化醇含量即可达到大量的高血钙效果,反之亦然。更若存在钙化醇,则可观察到更明显的抗凝血/出血效果。此协同作用常用于诱饵中降低钙化醇含量,因为有效的钙化醇的浓度较大多数有效的抗凝血

剂更加昂贵。历史上首次将钙化醇应用于杀鼠诱饵中是在上世纪七十年代早期,事实上是 **Sorex®D** (与现在的 **Sorex®D** 配方不同), 其含有 0.025% 的杀鼠灵 +0.1% 的麦角钙化醇。如今的 **Sorex®CD** 含有 0.0025% 的鼠得克 +0.075% 胆钙化醇组合物。许多单独含有 0.075 ~ 0.1% 的钙化醇 (例如 **Quintox®** 含有 0.075% 的胆钙化醇) 或含有 0.01 ~ 0.075% 的钙化醇与抗凝血剂的组合物的其他品牌产品也在市场上销售。

[0140] 杀螨剂, 杀软体动物剂和杀线虫剂。杀螨剂是可杀死螨类的杀害物药剂。抗生素类杀螨剂、氨基甲酸酯类杀螨剂、甲脒类杀螨剂、螨类生长调节剂、有机氯、氯菊酯和有机磷酸酯杀螨剂均属于此类。杀软体动物剂是用于控制例如蛾类、蛞蝓和蜗牛等软体动物的杀害物药剂。这些物质包括四聚乙醛、甲硫威、硫酸铝。杀线虫剂是一类用于杀死寄生线虫 (蠕虫的一门) 的化学杀害物药剂。杀线虫剂从 neem 树的种饼获得; 其是油提取后 neem 树种的残余物。世界上已知 neem 树有数个名称, 但是自古时起由印度首先种植。

[0141] 抗微生物剂

[0142] 下列实例, 为适合本发明的农用化学品组合物的抗微生物剂。最常用的杀菌消毒剂是:

[0143] ○ 活性氯 (即次氯酸盐、氯胺、二氯异氰尿酸盐和三氯异氰尿酸盐、湿氯、二氧化氯等),

[0144] ○ 活性氧 (过氧化物, 例如过氧乙酸、过硫酸钾、过硼酸钠、过碳酸钠和尿素过氧化氢化合物),

[0145] ○ 碘 (碘代聚维酮 (聚维酮-碘, 聚维酮碘)、Lugol 溶液、碘酊、碘化非离子表面活性剂),

[0146] ○ 浓缩的醇类 (主要是乙醇、1-丙醇, 也称为正丙醇, 和 2-丙醇, 也称为异丙醇, 及它们的混合物; 另外也使用了 2-苯氧基乙醇和 1-苯氧基丙醇和 2-苯氧基丙醇),

[0147] ○ 苯酚类物质 (例如苯酚 (也称为“石炭酸”)、甲酚 (称为“来苏尔”, 与液体钾皂组合)、卤化的 (氯代、溴代) 酚 (例如毒菌酚、三氯生、三氯苯酚、三溴苯酚、五氯苯酚、二溴苯酚) 及它们的盐),

[0148] ○ 阳离子表面活性剂, 例如一些季铵盐阳离子 (例如苯扎氯铵、十六烷基三甲基溴化铵或十六烷基三甲基氯化铵、二癸基二甲基氯化铵、西吡氯铵、苜索氯铵) 及其他非季铵盐化合物, 例如氯己定、葡萄糖精蛋白 (glucoprotamine)、奥替尼啶二盐酸化物等,

[0149] ○ 强氧化剂, 例如臭氧和高锰酸盐溶液;

[0150] ○ 重金属和它们的盐比如胶体银, 硝酸银, 氯化汞, 苯基汞盐, 硫酸铜, 氧化铜-氯化铜等。重金属和它们的盐是最具毒性的并且环境上最危险的杀菌剂, 因此, 其使用受到严格控制或禁止; 另外, 还有

[0151] ○ 适当的浓强酸 (磷酸、硝酸、硫酸、氨基磺酸、甲苯磺酸), 及

[0152] ○ 碱 (氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙), 在 $\text{pH} < 1$ 或 $\text{pH} > 13$ 时, 尤其是在高温下 (高于 60°C) 杀死细菌。

[0153] 少数上述消毒剂可在合适的条件 (主要是浓度、pH、温度及对人/动物的毒性) 下, 作为消毒剂使用, 即可用于人体或动物体、皮肤、黏膜、伤口等的杀菌剂。其中, 以下是重要的:

[0154] ○ 一些适当稀释的氯制剂 (例如 Daquin 溶液、0.5% 的 pH 调节至 7 ~ 8 的次氯酸

钠或次氯酸钾溶液、或 0.5%~1% 的苯磺酰氯胺钠溶液（氯胺 B），及一些

[0155] o 碘制剂，例如碘代聚维酮的各种盖伦制剂（软膏剂、溶液、外伤膏药），其过去也被称为 Lugol 溶液，

[0156] o 过氧化物，例如尿素过氧化氢合物及 0.1~0.25% 的过氧乙酸的 pH 缓冲溶液，

[0157] o 加入或未加入消毒剂添加剂的醇类，其主要用于皮肤消毒，

[0158] o 有机弱酸，例如山梨酸、苯甲酸、乳酸和水杨酸，

[0159] o 一些酚类化合物，例如毒菌酚、三氯生和二溴苯酚，及

[0160] o 阳离子活性化合物，例如 0.05~0.5% 的苄烷铵、0.5~4% 的氯己定、0.1~2% 的奥替尼啶溶液。

[0161] 杀菌性抗生素杀死细菌，抑菌性抗生素仅能延缓细菌的生长和繁殖。青霉素是一种杀菌剂，如同头孢菌素。氨基糖苷类抗生素即可以通过杀菌方式（分解细胞壁前体导致细胞溶解）也可以通过抑菌方式（通过与 30s 核糖体亚基结合并降低翻译的准确性，从而导致错误的蛋白质合成）起作用。根据本发明的其它杀菌抗生素包括氟化喹诺酮，硝基呋喃类，万古霉素，单环内酰胺类，复方新诺明（co-trimoxazole）和甲硝哒唑（metronidazole）。优选的活性物是具内吸性或部分内吸性作用模式的那些，例如噻菌酯。

[0162] 总的来说优选的是选自下述的杀生物剂：唑类，乙氧氟草醚，敌稗，毒死蜱，联苯菊酯，氟酰胺，甜菜宁，溴氰菊酯，乙草胺，高效氯氟氰菊酯，草甘膦及其盐，草铵膦酸（glufosinate）及其盐，以及这些种类的混合物。

[0163] 油组分

[0164] 在许多情况下，有利的是将油组分（任选组分 c）加入杀生物剂组合物以支持产品的乳化能力。适宜的产品包括：基于具有 6 至 18 个优选 8 至 10 个碳原子的脂肪醇的 Guerbet 醇，线性 C_6-C_{22} -脂肪酸与线性或支化的 C_6-C_{22} -脂肪醇的酯或支化的 C_6-C_{13} -羧酸与线性或支化的 C_6-C_{22} -脂肪醇的酯，比如例如，肉豆蔻酸肉豆蔻基酯，棕榈酸肉豆蔻基酯，硬脂酸肉豆蔻基酯，异硬脂酸肉豆蔻基酯，油酸肉豆蔻基酯，山萘酸肉豆蔻基酯，芥酸肉豆蔻基酯，肉豆蔻酸鲸蜡基酯，棕榈酸鲸蜡基酯，硬脂酸鲸蜡基酯，异硬脂酸鲸蜡基酯，油酸鲸蜡基酯，山萘酸鲸蜡基酯，芥酸鲸蜡基酯，肉豆蔻酸硬脂基酯，棕榈酸硬脂基酯，硬脂酸硬脂基酯，异硬脂酸硬脂基酯，油酸硬脂基酯，山萘酸硬脂基酯，芥酸硬脂基酯，肉豆蔻酸异硬脂基酯，棕榈酸异硬脂基酯，硬脂酸异硬脂基酯，异硬脂酸异硬脂基酯，油酸异硬脂基酯，山萘酸异硬脂基酯，油酸异硬脂基酯，肉豆蔻酸油烯基酯，棕榈酸油烯基酯，硬脂酸油烯基酯，异硬脂酸油烯基酯，油酸油烯基酯，山萘酸油烯基酯，芥酸油烯基酯，肉豆蔻酸二十二烷基酯，棕榈酸二十二烷基酯，硬脂酸二十二烷基酯，异硬脂酸二十二烷基酯，油酸二十二烷基酯，山萘酸二十二烷基酯，芥酸二十二烷基酯，肉豆蔻酸二十二碳烯基酯，棕榈酸二十二碳烯基酯，硬脂酸二十二碳烯基酯，异硬脂酸二十二碳烯基酯，油酸二十二碳烯基酯，山萘酸二十二碳烯基酯和芥酸二十二碳烯基酯。还适宜的是线性 C_6-C_{22} -脂肪酸与支化的醇尤其是 2-乙基己醇的酯， $C_{18}-C_{38}$ -烷基羟基羧酸与线性或支化的 C_6-C_{22} -脂肪醇的酯，尤其是苹果酸二辛基酯，线性和 / 或支化的脂肪酸与多羟基醇（比如例如丙二醇、二聚体二醇或三聚体三醇）的酯和 / 或 Guerbet 醇，基于 C_6-C_{10} -脂肪酸的甘油三酯，基于 C_6-C_{18} -脂肪酸的液态一- / 二- / 甘油三酯混合物， C_6-C_{22} -脂肪醇和 / 或 Guerbet 醇与芳族羧酸尤其是苯甲酸的酯， C_2-C_{12} -二羧酸与线性或支化的具有 1 至 22 个碳原子的醇或具有 2 至 10 个碳原子和 2 至

6 个羟基的多元醇的酯, 植物油, 支化的伯醇, 取代的环己烷, 线性和支化的 C_6-C_{22} - 脂肪醇碳酸酯, 比如例如, 碳酸二辛基酯 (**Cetiol®** CC), Guerbet 碳酸酯, 基于具有 6 至 18 个优选 8 至 10 个碳原子的脂肪醇, 苯甲酸与线性和 / 或支化的 C_6-C_{22} - 醇的酯 (例如 **Cetiol®** AB), 线性或支化的对称或不对称的具有 6 至 22 个碳原子每烷基的二烷基醚, 比如例如二辛基醚 (**Cetiol®** OE), 环氧化的脂肪酸酯与多元醇的开环产品, 硅油 (环甲基硅油 (methicone), 有机硅甲基硅油等级, 等), 脂族或环烷烃, 比如例如角鲨烷、角鲨烯或二烷基环己烷, 和 / 或矿物质油。优选的油组分 / 共溶剂具有酯结构, 优选己二酸酯 (**Cetiol®** B, AgniqueDiME 6), 植物油甲基酯 (**Agnique®** ME 18RD-F, **Agnique®** ME 12C-F), 烷基酯 (**Agnique®** Ae 3-2EH), 全部产品都可购自 Cognis GmbH。

[0165] 乳化剂

[0166] 在许多情况有利的是将乳化剂 (任选组分 d) 加入杀生物剂组合物以支持产品的稳定性。第一优选组的乳化剂涵盖非离子表面活性剂, 例如:

[0167] o 2 至 30mol 环氧乙烷和 / 或 0 至 5mol 环氧丙烷加成至线性 C_{8-22} 脂肪醇, 加成至 C_{12-22} 脂肪酸和加成至烷基中含有 8 至 15 个碳原子的烷基酚类的产品;

[0168] o $C_{12/18}$ 脂肪酸单酯和 1 至 30mol 环氧乙烷与甘油的加成产品的二酯;

[0169] o 含有 6 至 22 个碳原子的饱和的和不饱和的脂肪酸的甘油单酯和二酯和去水山梨糖醇单酯和二酯及其环氧乙烷加成产品;

[0170] o 15 至 60mol 环氧乙烷与蓖麻油和 / 或氢化蓖麻油的加成产品;

[0171] o 多元醇酯, 尤其是, 聚甘油酯例如聚甘油多蓖麻油酸酯, 聚甘油多-12-羟基硬脂酸酯或聚甘油二异硬脂酸酯。这些类别中数种化合物的混合物也是适宜的;

[0172] o 2 至 15mol 环氧乙烷与蓖麻油和 / 或氢化蓖麻油的加成产品;

[0173] o 基于线性、支化、不饱和或饱和 $C_{6/22}$ 脂肪酸、蓖麻油酸和 12-羟基硬脂酸和甘油、聚甘油、季戊四醇、二季戊四醇、糖醇 (例如山梨糖醇)、烷基葡萄糖苷 (例如甲基葡萄糖苷、丁基葡萄糖苷、月桂基葡萄糖苷) 和聚葡萄糖苷 (例如纤维素) 的偏酯;

[0174] o 蔗糖酯的烷氧基化产品;

[0175] o 磷酸一、二和三烷基酯和磷酸一、二和 / 或三-PEG- 烷基酯及其盐;

[0176] o 羊毛脂醇 (wool wax alcohols);

[0177] o 聚硅氧烷 / 聚烷基聚醚共聚物和相应衍生物;

[0178] o 季戊四醇、脂肪酸、柠檬酸和脂肪醇的混合酯和 / 或 C_{6-22} 脂肪酸、甲基葡萄糖和多元醇优选甘油或聚甘油的混合酯,

[0179] o 聚亚烷基二醇和

[0180] o 甘油碳酸酯。

[0181] 环氧乙烷和 / 或环氧丙烷与脂肪醇、脂肪酸、烷基酚类、脂肪酸的甘油单酯和二酯和去水山梨糖醇单酯和二酯的加成产品或与蓖麻油的加成产品是已知可商购的产品。它们是同系物混合物, 其平均烷氧基化度相应于环氧乙烷和 / 或环氧丙烷与进行加成反应的底物之间的数量比。环氧乙烷与甘油的加成产品的 $C_{12/18}$ 脂肪酸单酯和二酯已知是用于化妆配制剂的脂层增强剂。优选的乳化剂更详细地描述如下:

[0182] 偏甘油酯

[0183] 适宜的偏甘油酯的典型实例是羟基硬脂酸甘油单酯, 羟基硬脂酸甘油二酯, 异硬

脂酸甘油单酯, 异硬脂酸甘油二酯, 油酸甘油单酯, 油酸甘油二酯, 蓖麻油酸甘油单酯, 蓖麻油酸甘油二酯, 亚油酸甘油单酯, 亚油酸甘油二酯, 亚麻酸甘油单酯, 亚麻酸甘油二酯, 芥酸甘油单酯, 芥酸甘油二酯, 酒石酸甘油单酯, 酒石酸甘油二酯, 柠檬酸甘油单酯, 柠檬酸甘油二酯, 苹果酸甘油单酯, 苹果酸甘油二酯及其工业混合物, 其还可以含有来自生产过程的小量甘油三酯。1 至 30mol, 优选 5 至 10mol 环氧乙烷与所提及的偏甘油酯的加成产品也是适宜的。

[0184] 去水山梨糖醇酯

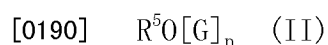
[0185] 适宜的去水山梨糖醇酯是去水山梨糖醇一异硬脂酸酯, 去水山梨糖醇倍半异硬脂酸酯, 去水山梨糖醇二异硬脂酸酯, 去水山梨糖醇三异硬脂酸酯, 去水山梨糖醇单油酸酯, 去水山梨糖醇倍半油酸酯, 去水山梨糖醇二油酸酯, 去水山梨糖醇三油酸酯, 去水山梨糖醇一芥酸酯, 去水山梨糖醇倍半芥酸酯, 去水山梨糖醇二芥酸酯, 去水山梨糖醇三芥酸酯, 去水山梨糖醇一蓖麻油酸酯, 去水山梨糖醇倍半蓖麻油酸酯, 去水山梨糖醇二蓖麻油酸酯, 去水山梨糖醇三蓖麻油酸酯, 去水山梨糖醇一羟基硬脂酸酯, 去水山梨糖醇倍半羟基硬脂酸酯, 去水山梨糖醇二羟基硬脂酸酯, 去水山梨糖醇三羟基硬脂酸酯, 去水山梨糖醇一酒石酸酯, 去水山梨糖醇倍半酒石酸酯, 去水山梨糖醇二酒石酸酯, 去水山梨糖醇三酒石酸酯, 去水山梨糖醇一柠檬酸酯, 去水山梨糖醇倍半柠檬酸酯, 去水山梨糖醇二柠檬酸酯, 去水山梨糖醇三柠檬酸酯, 去水山梨糖醇一马来酸酯, 去水山梨糖醇倍半马来酸酯, 去水山梨糖醇二马来酸酯, 去水山梨糖醇三马来酸酯及其工业混合物。1 至 30mol, 优选 5 至 10mol 环氧乙烷与所提及的去水山梨糖醇酯的加成产品也是适宜的。

[0186] 聚甘油酯

[0187] 适宜的聚甘油酯的典型实例是聚甘油-2 二多羟基硬脂酸酯(**Dehymuls**[®] PGPH), 聚甘油-3- 二异硬脂酸酯(**Lameform**[®] TGI), 聚甘油-4 异硬脂酸酯(**Isolan**[®] GI 34), 聚甘油-3 油酸酯, 二异硬脂酰聚甘油-3 二异硬脂酸酯(**Isolan**[®] PDI), 聚甘油-3 甲基葡萄糖二硬脂酸酯(Tego **Care**[®] 450), 聚甘油-3 蜂蜡(**Cera Bellina**[®]), 聚甘油-4 癸酸酯(聚甘油癸酸酯 T2010/90), 聚甘油-3 鲸蜡基醚(**Chimexane**[®] NL), 聚甘油-3 二硬脂酸酯(**Cremophor**[®] GS 32) 和聚甘油聚蓖麻油酸酯(**Admul**[®] WOL 1403), 聚甘油二异硬脂酸酯及其混合物。其它适宜的多元醇酯的实例是任选与 1 至 30mol 环氧乙烷反应的三羟甲基丙烷或季戊四醇与月桂酸、椰油脂肪酸、牛油脂肪酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、山萘酸等的一、二和三酯。

[0188] 烷基(烯基)低聚糖苷

[0189] 还代表优选乳化剂的烷基或烯基低聚糖苷可以衍生自含有 5 或 6 个碳原子的醛糖或酮糖, 优选葡萄糖。相应地, 优选的烷基和 / 或烯基低聚糖苷是烷基或烯基低聚糖苷。这些物质也上位地已知为“烷基聚糖苷”(APG)。根据本发明的烷基(烯基)低聚糖苷相应于式 (II):



[0191] 其中 R⁵ 是具有 6 至 22 个碳原子的烷基或烯基残基, G 是具有 5 或 6 个碳原子的糖单元而 p 是 1 至 10 的数字。通式 (II) 中的标记 p 指出低聚度 (DP 度), 也即一糖苷和低

聚糖苷的分布,并且是 1 至 10 的数字。给定化合物中的 p 必须总是整数并且总的来说可以采用 1 至 6 的值,而某些烷基低聚糖苷的 p 值是经分析确定的计算量且大部分是分数。优选使用具有 1.1 至 3.0 的平均低聚度 p 的烷基(烯基)低聚糖苷。从应用角度,优选具有低聚度低于 1.7,更特别是 1.2 至 1.4 的烷基(烯基)低聚糖苷。烷基或烯基残基 R^5 可以衍生自含有 4 至 22 和优选 8 至 16 个碳原子的伯醇。典型的实例是丁醇,己醇,辛醇,癸醇,十一烷醇,月桂醇,肉豆蔻醇,鲸蜡醇,棕榈油醇,硬脂醇,异硬脂醇,油醇,反油醇,岩芹醇,花生醇,鳕油醇,山萘醇,瓢儿菜醇及其工业混合物,比如在氢化工业脂肪酸甲基酯或在氢化来自 Roelen 氧代合成的醛中形成的那些。基于氢化 C_8 - C_{16} 椰子油醇的具有 1 至 3 的 DP 的烷基低聚葡糖苷是优选的。还适宜的是烷基低聚葡糖苷的烷氧化产品,例如 1 至 10 摩尔环氧乙烷和 / 或 1 至 5 摩尔环氧丙烷与具有 1.2 至 1.4 的 DP 的 C_8 - C_{10} 或 C_{12} - C_{18} 烷基低聚糖苷的加合物。

[0192] 烷氧基化的植物油

[0193] 适宜的乳化剂是用 3 至 80 摩尔环氧乙烷乙氧基化的蓖麻油、油籽油、大豆油 (**Agnique**[®] CS0 35, **Agnique**[®] SBO 10, **Agnique**[®] SBO 60)。

[0194] 烷氧基化的共聚物

[0195] 典型的共聚物是乙氧基化的和丙氧基化的 C_2 - C_{22} 线性或支化的醇的嵌段和 / 或无规聚合物。

[0196] 各种乳化剂

[0197] 典型的阴离子乳化剂是脂族 C_{12-22} 脂肪酸比如棕榈酸,硬脂酸或山萘酸, C_{12-22} 二羧酸比如壬二酸或癸二酸。其它适宜的乳化剂是两性离子型表面活性剂。两性离子型表面活性剂是分子中含有至少一个季铵基团和至少一个羧酸和一个磺酸基团的表面活性化合物。特别适宜的两性离子型表面活性剂是所谓的内铵盐比如 N -烷基- N,N -二甲基铵甘氨酸盐,例如椰油烷基二甲基铵甘氨酸盐, N -酰基氨基丙基- N,N -二甲基铵甘氨酸盐,例如椰油酰氨基丙基二甲基铵甘氨酸盐,和烷基或酰基中含有 8 至 18 个碳原子的 2-烷基-3-羧基甲基-3-羟基乙基咪唑啉以及椰油酰氨基乙基羟乙基羧甲基甘氨酸盐。特别优选已知为 CTFA 名称椰油酰胺基丙基甜菜碱的脂肪酸酰胺衍生物。两性表面活性剂也是适宜的乳化剂。两性表面活性剂是分子中除了 $C_{8/18}$ 烷基或酰基之外,还含有至少一个游离氨基和至少一个 $-COOH$ - 或 $-SO_3H$ - 基团且能够形成内盐的表面活性化合物。适宜的两性表面活性剂的实例是烷基中含有约 8 至 18 个碳原子的 N -烷基甘氨酸, N -烷基丙酸, N -烷基氨基丁酸, N -烷基亚氨基二丙酸, N -羟基乙基- N -烷基酰胺基丙基甘氨酸, N -烷基牛磺酸, N -烷基肌氨酸, 2-烷基氨基丙酸和烷基氨基乙酸。特别优选的两性表面活性剂是 N -椰油烷基氨基丙酸盐,椰油酰氨基乙基氨基丙酸盐和 $C_{12/18}$ 酰基肌氨酸。

[0198] 杀生物剂组合物

[0199] 取决于杀生物剂的性质,产品可以显示下述组成:

[0200] (a) 约 0.1% 重量至约 99% 重量,优选约 15% 重量至约 70% 重量,和最优选约 20% 重量至约 45% 重量的焦谷氨酸的酯和 / 或酰胺,

[0201] (b) 约 1% 重量至约 99.1% 重量,优选约 5% 重量至约 75% 重量,和最优选约 15% 重量至约 40% 重量的杀生物剂,

[0202] (c) 0 至约 50,优选约 5 至约 30 和更优选约 10 至约 25% 重量的油组分 / 共溶剂和

[0203] (d)0% 重量至约 15% 重量,和优选约 5 至约 10% 重量的乳化剂,

[0204] 条件是上述数量任选与水和 / 或多元醇一起加合为 100% 重量。该组合物代表待用水稀释以向最终用户提供含水配制剂的农药浓缩物,所述含水配制剂中包含约 0.5 至约 5,优选约 0.5 至约 1% 的浓缩物所代表的活性物。

[0205] 工业应用

[0206] 本发明的最终实施方式涉及焦谷氨酸的酯和 / 或酰胺,尤其是焦谷氨酸甲基酯,焦谷氨酸乙基酯,焦谷氨酸丙基酯,焦谷氨酸丁基酯,焦谷氨酸正辛基酯,焦谷氨酸-2-乙基己基酯,焦谷氨酸糠基酯,焦谷氨酸四氢糠基酯,焦谷氨酸二甲基酰胺,焦谷氨酸二乙基酰胺,焦谷氨酸二丙基酰胺,焦谷氨酸二丁基酰胺,焦谷氨酸二-正辛基酰胺,焦谷氨酸二-2-乙基己基酰胺,和它们的混合物,作为杀生物剂的溶剂或分散剂的用途。

实施例

[0207] 实施例 1 至 5

[0208] 稳定性

[0209] 设计并通过混合杀生物剂、二甲基酰胺、共溶剂和乳化剂制得数种乳油。随后将浓缩物在水中稀释为 5%。评价 5% 重量乳液在不同水硬度且在 20°C 储存 24 小时的特征。作为时间的函数确定乳液稳定性。对于分层, (++) 指“无分层”而 (+) 指“约 1ml 分层”。而对于不透明,则 (++) 指不透明白色乳液而 (+) 指稍带乳白色的乳液。结果列于表 1。各量反映浓缩物的组成。

[0210] 表 1

[0211] 杀生物剂组合物的稳定性

[0212]

组合物[%重量]	1	2	3	4	5
戊唑醇	25	25	-	-	-
乙氧氟草醚	-	-	-	20	23
焦谷氨酸二-2-乙基己基酯	35	-	-	45	-
焦谷氨酸四氢糠基酯	-	35	-	-	45
焦谷氨酸二丁基酰胺	-	-	32	-	-
己二酸二丁酯	-	-	-	25	22
乳酸 2-乙基己基酯	35	35	33	-	-
蔗糖酯+10EO	10	-	-	10	-
Agnique® MBL 510	-	10	-	-	8
Agnique® MBL 520	-	-	-	-	2
Agnique® CSO 30	-	-	7	-	-
Comperlan® KD	-	-	3	-	-
外观	透明	透明	透明	透明	透明
乳液特性					
-自发地	++	++	++	++	++
-在 1 小时之后分层	++	++	++	++	++
-在 1 小时之后不透明	++	++	+	+	+
-在 2 小时之后分层	+	+	+	++	++
-在 2 小时之后不透明	++	++	+	+	+
-在 24 小时之后分层	++	+	+	+	+

[0213] 实施例表明作为优化的溶剂混合物和乳化剂系统的结果获得优异乳化行为。

[0214] 实施例 6, 比较实施例 C1 和 C2

[0215] 溶解度

[0216] 在 25°C 测试两种杀真菌剂、一种除草剂和两种杀虫剂在不同二烷基酰胺中的溶解度; 活性物溶解度是 25% 重量。包括各杀生物剂最小靶标溶解度的结果列于下表 2。

[0217] 表 2

[0218] 杀生物剂溶解度 [% 重量]

[0219]

实施 例	溶剂	戊唑醇	氟环唑	乙氧氟草 醚	氟酰胺	吡虫啉
	最小靶标溶解度	30	12.5	25	15	20
6	焦谷氨酸四氢糠 基酯	40	20	35	23	20
C1	C ₈ -C ₁₀ 脂肪酸 二丁基酰胺	38	9	31	32	4
C2	乳酸二甲基酰胺	35	15	23	22	12