

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

A01N 25/04
A01N 25/34 A01N 53/00
// (A01N25/34,25:04)
(A01N53/00,25:34,25:04)

[21] 申请号 95192567.9

[43]公开日 1997年3月26日

[11] 公开号 CN 1146135A

[22]申请日 95.4.12

[30]优先权

[32]94.4.14 [33]FR[31]94/04440

[86]国际申请 PCT/FR95/00471 95.4.12

[87]国际公布 WO95/28082 法 95.10.26

[85]进入国家阶段日期 96.10.14

[71]申请人 法国赫司特先灵阿格里沃有限公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 C·迈纳德

J·-C·苏格里亚

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 新型农药制剂及其制备方法

[57]摘要

本发明涉及的是一类以糊状物形式存在的农药制剂,其中含有1~80%的活性物质、0~50%的泡腾剂、0.30~2%的微孔发生剂。本发明的制剂用于农业,用于对动物的处治,用于公共卫生及家庭卫生等领域。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 以糊状物形式存在的农药制剂, 其含有:
 - 1 ~ 80 % 的活性物质, 其为纯物质或溶液,
 - 0 ~ 50 % 的泡腾剂,
- 5 - 0.30 ~ 2 % 的微孔发生剂。
2. 根据权利要求1的农药制剂, 它含有0 ~ 20 % 的泡腾剂。
3. 根据权利要求1的农药制剂, 它含有30 ~ 50 % 泡腾剂。
4. 根据权利要求1的农药制剂, 它还含有3 ~ 10 % 的润湿剂。
5. 根据权利要求1的农药制剂, 它还含有20 ~ 40 % 的润湿剂。
- 10 6. 根据权利要求1或权利要求6中一项的制剂, 其含有5 ~ 40 % 的矿物填料。
7. 根据权利要求1 ~ 6中任何一项的农药制剂, 其特征在于这些制剂还含有:
 - 0.1 ~ 0.5 % 的消泡剂,
- 15 - 0.01 ~ 70 % 的有机溶剂,
- 0.4 ~ 2 % 的表面活性剂,
- 0.01 ~ 0.05 % 的稳定剂。
8. 根据权利要求1 ~ 7中任何一项的制剂, 其特征在于泡腾剂是柠檬酸和碳酸钠的混合物。
- 20 9. 根据权利要求1 ~ 8中任何一项的制剂, 其特征在于微孔发生剂是一种二元醇。
10. 根据权利要求1 ~ 9中任何一项的制剂, 其特征在于活性物质为一种农药。
11. 根据权利要求10的制剂, 其特征在于活性物质是选自下列一组产品的拟除虫菊酯 (pyrèthrinoïde) : 丁体氯氰菊酯 (deltaméthrine)、氯氰菊酯 (cyperméthrine)、甲体氯氰菊酯 (alphaméthrine)、四溴菊酯 (tralométhrine)、cyalothrine、杀灭菊酯 (fenvalérate)、cyfluthrine、氟氰戊菊酯 (flucythrénate)、氟胺氰菊酯 (fluvalinate)、分扑菊酯 (fenpropathrine)、七氟菊酯 (téfluthrine)、氟氯菊酯 (bifenthrine)、氟酯菊酯 (acrinathrine)、氟氯氟菊酯 (bétacyfluthrine)、氟胺氟菊酯 (taufluvalinate)、氯氟氟菊酯 (lambdacyalothrine) 和高氯戊菊酯 (esfenvalérate)。

12. 根据权利要求 11 的制剂，其中拟除虫菊酯是丁体氯氰菊酯 (deltamethrine)。

13. 根据权利要求 12 的制剂，其含有 1 ~ 15 % 的丁体氯氰菊酯 (deltamethrine)。

5 14. 根据权利要求 1 ~ 13 中任何一项的制剂的制备方法，其特征在于制备一种含有活性组分的可乳化浓缩物，将其倒入固体填料混合物中，将整体一起拌合得到一均匀糊状物。

15. 根据权利要求 1 ~ 13 中任何一项的制剂，其特征在于预先将活性物质制成可乳化浓缩物的形式。

10 16. 根据权利要求 1 ~ 13 中任何一项的制剂，其特征在于预先将活性物质制成在油中的浓缩悬浮液。

17. 根据权利要求 1 ~ 16 中任何一项的制剂，其特征在于将这种制剂包装于可溶性小袋中。

15 18. 根据权利要求 1 ~ 17 中任何一项的制剂，其特征在于这种制剂还含有 2 ~ 10 % 的脱水剂。

说明书

新型农药制剂及其制备方法

本发明涉及的是一些新型农药制剂及其制备方法。

5 本发明涉及到的农药制剂呈糊状，其中含有：

- 1 ~ 80 % 的活性物质，优选 1 ~ 20 % 的活性物质。活性物质可以是纯的，也可以是在一种溶剂中形成的溶液，

- 0 ~ 50 % 的泡腾剂，

- 0.3 ~ 2 % 的微孔发生剂。

10 本发明的制剂呈粘稠糊状，具有泡腾性质，具有微孔结构，这使得制剂能很好地分散到水中。

可将这种糊状物装入水溶性小塑料袋中，也可将其挤出成粒状或制成片状。后两种形式需经一干燥过程。

15 这种糊状物是一种粘弹系数很小的制剂，不像是凝胶那样的胶体溶液，但是是一种饱和地吸收于固体内的液体。固体颗粒的粒度范围在 5 ~ 40 μ 之间。

活性物质溶于挥发性小的溶剂中形成溶液状态。溶剂中所含乳化剂在制备当中的作用是：用水稀释之后可使释放出的活性成分呈乳液状态。

20 在使用时，本发明的制剂具有的微孔结构容易使其分散于水中。这种结构是在制备糊状物时糊状物内部引起的气体释放所形成的，而微孔发生剂与泡腾剂的作用释放出气体。

本发明的优点之一是它可使像通常为液态的浓悬浮液或乳化浓缩物这样的制剂呈现出固体的或糊状的形态。

25 另外的一个优点是这样可以避免在储存，运输或产品处理过程中发生事故性流溢的风险。

另外的一个优点是可以避免在使用时包装器壁上发生的产品损失。

30 另外的一个优点是：在糊状物用可溶于水的小袋包装的情况下，使用之后留下的产品包装器不会残留一点活性成分，另外，与液体或凝胶的情况相反，当包装器被打开或意外地破碎时不会有任何产品的损失。

活性物质为一种液体的或固体的农药，可溶于或不溶于水。

活性物质可以是一种杀虫剂，一种杀螨剂，一种杀真菌剂或一种生

长调节剂。

作为泡腾剂，可以使用柠檬酸与碱金属或碱土金属的碳酸盐或碳酸氢盐的混合物，例如碳酸钠或碳酸钾，或碳酸钙或碳酸氢钠这些盐；也可不用柠檬酸而用其他酸，例如用抗坏血酸或己二酸。

5 作为微孔发生剂，可以用一种二醇，二醇与泡腾剂慢慢发生反应，在糊状物内放出二氧化碳。优选用 1,3 - 丙二醇。

本发明特别涉及到含有 0 ~ 20 % 或者含有 30 ~ 50 % 泡腾剂的农药制剂。

10 本发明特别涉及到还含有 3 ~ 10 % 润湿剂的制剂，或者是还含有 20 ~ 40 % 润湿剂的制剂。

润湿剂可以是一种脂肪酸钠或一种木素磺酸钠。

本发明特别涉及到含有 5 ~ 40 % 的矿物填料或有机填料的制剂。这些填料可以任选地替代润湿剂。

15 为了保持制剂的液体组分，矿物填料应具有足够的吸收能力而不能解吸。为此，优选使用硅胶，例如一种高度分散的 aerosil 或 zeosil 硅胶，或用粘土，如 argirec 或 vercoryl，或用无水硅酸盐，如硅酸的铝盐，钾盐或钠盐。最后还可用硼酸钠。

有机填料可以例如选用纤维素，淀粉或玉米粉的衍生物，尿素，乳糖或糖类，聚乙烷基吡咯烷酮。

20 本发明特别涉及到还含有下列组分的农药制剂：

- 0.1 ~ 0.5 % 的消泡剂，
- 0.01 ~ 70 % 的有机溶剂，
- 0.4 ~ 2 % 的表面活性剂，
- 0.01 ~ 0.05 % 的稳定剂。

25 所用溶剂对成功制备制剂是很重要的，应该使用活性物质的良溶剂，例如芳香性溶剂，像 Solvesso 200[®]，或异链烷烃溶剂，像 Isopar V[®]。

还可以用酮类溶剂，例如异佛尔酮，苯乙酮或环己酮等与一些助溶剂混合使用，这类助溶剂的例子有醋酸正丁酯，arcosolv PMA（醋酸甲氧基丙酯），苯甲酸丁酯，或还有对苯二甲酸二乙酯。

30 可以使用的消泡剂例如有 Rhodorsil[®]。可以用的表面活性剂及稳定剂可见后面实施例中所用的品种，或者用人们熟悉的与此相当的品种。

本发明特别涉及到的制剂的特征在于其泡腾剂为柠檬酸和碳酸钠的

混合物；其特征在于其微孔发生剂是一种二元醇。

在本发明优选的制剂中特别要列举的是这样一些制剂：其特征是其中的活性物质为一种农药杀真菌剂，一种除莠剂或一种杀虫剂。特别指出的是杀虫剂选自下列一组拟除虫菊酯（pyréthri-noïde）：丁体氯氰菊酯（deltaméthrine）、氯氰菊酯（cyperméthrine）、甲体氯氰菊酯（alphaméthrine）、四溴菊酯（tralométhrine）、cyalothrine、杀灭菊酯（fenvalérate）、cyfluthrine、氯氰戊菊酯（flucythrénate）、氯胺菊酯（fluvalinate）、分扑菊酯（fenpropathrine）、七氟菊酯（têfluthrine）、氯菊酯（bifenthrine）、氯酯菊酯（acrinathrine）、氯氯菊酯（bêtacyfluthrine）、氯胺菊酯（taufuvalinate）、氯氯菊酯（lambdacyalothrine）和高氯戊菊酯（esfenvalérate）。

本发明特别涉及到的是这样一些制剂，其中的拟除虫菊酯为丁体氯氰菊酯，例如其中含有1~15%的丁体氯氰菊酯。

本发明还涉及到一种制备方法，其特征在于制备一个含有活性成分的可乳化浓缩物，将其倒入固体填料混合物中，将其全部拌合在一起而得到一种均匀的糊状物。

在本发明方法的一种优选实施方式中，预先将活性物质制成可乳化的浓缩物或在油中的浓缩悬浮物这种形式。

将本发明的制剂装入可溶于水的小袋中，封好袋口，再将小袋装入外包装中以保护小包装袋。

故而本发明还涉及到符合上述定义的，装在可溶性小袋中的制剂。这种小包装袋的材料主要是水溶性PVA膜，可制成单层的或多层的，或者是一种双层层压膜，例如NEDI®膜，EF300膜或EP300膜。

为了防止小袋在储存过程中有时发生的膨胀现象，可以向糊状物制剂中加入2~10%的吸湿剂，例如硫酸钠、氯化钙、马来酸酐或一些吸水性溶剂，例如环己酮或苯乙酮。

这样得到的制剂稳定性好，生物活性好。

用水稀释本发明的糊状物，得一乳化液，优选用于农业中及作物及动物的处理，或用于公共卫生和家庭卫生。应用的领域与所用原料的应用领域相同。

下面的实施例说明本发明。

本发明的制剂是这样制备的：

A. 基质可乳化浓缩物的制备:

在搅拌下混合表面活性剂, 溶剂, 活性物质, 稳定剂及其他各种不同组分, 最后得一溶液。

B. 固体填料的制备:

- 5 固体填料的粒度应小于 15 μ , 如果大于这种尺寸, 应进行微粒化, 然后在 Lödige 型仪器中进行混合。

C. 糊状物的制备:

将可乳化浓缩物倒入固体填料混合物中, 然后整体在一起在一设备中进行拌和, 直到获得一均匀糊状物。

10 D. 优选包装:

将所得糊状物装入水溶性小袋中, 然后封好包装袋。

基质可乳化浓缩物的制备:

制备一含有以下成分的可乳化浓缩物:

	丁体氯氟菊酯 100 %	14.50 %
15	B.H.T.	0.1 %
	苯磺酸钙	5.03 %
	Emulsogen EL 360	1.67 %
	Solvesso 200	78.70 %

实施例 1

- 20 制备含有 5 % 丁体氯氟菊酯的一种糊状物:

	无水碳酸钠	22.5 %
	无水柠檬酸	22.5 %
	润湿剂 IS 粉	20.0 %
	1, 3 - 丙二醇	0.4 %
25	消泡剂 Antimousse 425	0.1 %
	丁体氯氟菊酯可乳化浓缩物	34.5 %

实施例 2

制备符合以下配方的一种糊状物:

	无水碳酸钠	12.0 %
30	无水柠檬酸	12.0 %
	Minex 10	32.5 %
	Morwet D425	2.5 %

润湿剂 IS 粉	6.0 %
消泡剂 Antimousse 425	0.1 %
1, 3 - 丙二醇	0.4 %
丁体氯氟菊酯可乳化浓缩物	34.5 %

5 可将实施例 1 和 2 的糊状物包装于水溶性 PVA 小袋中, 外包装为 PVC /铝箔复层膜, 用以保护小包装袋。

实施例 3

制备含有 5 % 丁体氯氟菊酯的粒状物, 其中组分为:

10	无水碳酸钠	10.0 %
	无水柠檬酸	10.0 %
	乳糖 Lactose 1 H 20	19.0 %
	润湿剂 IS 粉	26.0 %
	消泡剂 Antimousse 425	0.1 %
	1, 3 - 丙二醇	0.4 %
15	丁体氯氟菊酯可乳化浓缩物	34.5 %

实施例 4

制备具有如下组成的粒状物:

	无水碳酸钠	12.0 %
	无水柠檬酸	12.0 %
20	Minex 10	32.5 %
	Morwet D425	2.5 %
	润湿剂 IS 粉	6.0 %
	消泡剂 Antimousse 454	0.1 %
	1, 3 - 丙二醇	0.4 %
25	丁体氯氟菊酯可乳化浓缩物	34.5 %

实施例 5

制备含 5 % 丁体氯氟菊酯的片状或锭状物, 其组分如下:

	无水碳酸钠	12.0 %
	无水柠檬酸	12.0 %
30	Minex 10	32.5 %
	Morwet D425	2.5 %
	润湿剂 IS 粉	4.5 %

1,3 - 丙二醇 1.9 %

消泡剂 Antimousse 425 0.1 %

丁体氯氟菊酯可乳化浓缩物 34.5 %

按照前面指出的操作方法制备以下的制剂:

5 用 PVA (Nedi EF. 210 膜) 小袋包装实施例 6 ~ 11 制备的产物。

组 分	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
DELTA METHRINE	5.040	5.040	5.040	5.040	5.040	5.040
BHT	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
苯磺酸钙	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.851
EMULSOGEN EL	1.738	1.738	1.738	1.738	1.738	1.631
异佛尔酮	21.278	21.278		21.278	21.278	21.278
SOLVESSO 200	6.631					
ARCOSOLV PMA		6.631				
苯甲醚			27.909			
苯甲酸丁酯				6.631		
醋酸正丁酯					6.631	
对苯二甲酸乙二酯						6.631
碳酸钠	22.340	22.340	22.340	22.340	22.340	22.340
柠檬酸	22.340	22.340	22.340	22.340	22.340	22.340
润湿剂 IS	19.853	19.853	19.853	19.853	19.853	19.853

10

15

用 PVA (Nedi EF. AK 膜) 小袋包装实施例 12 ~ 17 制备的产物。

组 分	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
DELTAMETHRINE	5.040	5.040	5.040	5.040	5.040	5.040
BHT	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
苯磺酸钙	0.745	0.745	0.745	0.745	0.745	0.851
EMULSOGEN EL	1.738	1.738	1.738	1.738	1.738	1.631
异佛尔酮	21.278	21.278		21.278	21.278	21.278
SOLVESSO 200	6.631					
ARCOSOLV PMA		6.631				
苯甲醚			27.909			
苯甲酸丁酯				6.631		
醋酸正丁酯					6.631	
对苯二甲酸乙二酯						6.631
碳酸钠	22.340	22.340	22.340	22.340	22.340	22.340
柠檬酸	22.340	22.340	22.340	22.340	22.340	22.340
润湿剂 IS	19.853	19.853	19.853	19.853	19.853	19.853

用 PVA (Nedi EF. 210 膜) 小袋包装实施例 18 的产物。

用 PVA (Nedi EF. AK 膜) 小袋包装实施例 19 的产物。

组 分	实施例 18, 组成 %	实施例 19, 组成 %
DELTAMETHRINE 98.5%	5.04	5.04
BHT	0.10	0.10
对苯二甲酸二乙酯	0.70	0.70
苯乙酮	13.90	13.90
EMULSOGEN EL	1.90	1.90
SOLVESSO 200	13.76	13.76
Na ₂ CO ₃	15.40	15.40
无水柠檬酸	29.30	29.30
润湿剂 IS	19.90	19.90

基质可乳化浓缩物的制备:

5 制备含有以下组分的可乳化浓缩物:

组 分	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24
DELTA METHRINE 98.5%	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2
BHT	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
苯磺酸钙	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
EMULSOGEN EL	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
SOLVESSO 200	48.7	0	0	0	0
环己酮	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
ARCOSOLV PMA		48.7	0	0	0
苯甲醚			0	0	0
苯甲酸丁酯			48.7	0	0
醋酸正丁酯				48.7	0
对苯二甲酸乙二酯					48.7

稳定性的研究:

研究了本发明制剂在储存过程中的稳定性。

生物活性研究:

5 本发明制剂的杀虫剂活性研究是以 *Rhopalosiphum padi* (无翅雌性, 第一和第二幼虫发育阶段) 为实验对象进行的, 宿主植物为茶树 (Stade 2 f. variété Florence - Aurore)。本发明的制剂与商品制剂 Décis® EC 25 g/l 具有相同的效果。因此可以认为本发明的制剂具有非常好的活性。