

申請日期：

89.5.29

案號：

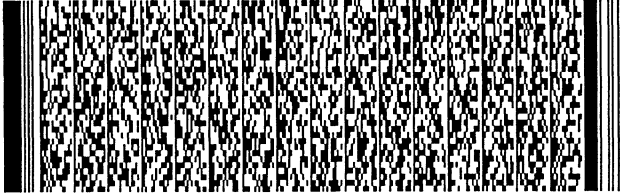
89110367

類別：

A01N 47/26

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

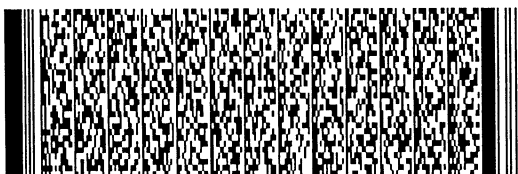
一、 發明名稱	中文	二硫代胺甲酸酯之液體調配物
	英文	DITHIOCARBAMATE LIQUID FORMULATIONS
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 瑞納 可柏 2. 湯瑪士 克羅爾 3. 蓋特 歐特 4. 歐利佛 柏茲克
	姓名 (英文)	1. REINER KOBER 2. THOMAS KROHL 3. GUNTER OETTER 4. OLIVER BORZYK
	國籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國 4. 德國
	住、居所	1. 德國弗高翰市伊姆史利特路20號 2. 德國曼茲市蘇爾班路20B號 3. 德國富蘭肯索爾市漢斯-凡-馬利斯街21號 4. 德國史派爾市路威格街58號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商巴地斯顏料化工廠
	姓名 (名稱) (英文)	1. BASF AKTIENGESELLSCHAFT
	國籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國來恩河勞域沙芬市
	代表人 姓名 (中文)	1. 安德瑞斯·拜伯拜奇 2. 維拉·史塔克
代表人 姓名 (英文)	1. ANDREAS BIEBERBACH 2. VERA STARK	
		

申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	5. 卡爾-佛利德利奇 札哲 6. 歐利佛 格羅真 7. 漢斯-麥克 佛利克 8. 沙吉 菲羅梭-聖沙諾
	姓名 (英文)	5. KARL-FRIEDRICH JAGER 6. OLIVIER GROSJEAN 7. HANS-MICHAEL FRICKE 8. SERGI VIZOSO-SANSANO
	國籍	5. 德國 6. 比利時 7. 德國 8. 西班牙
	住、居所	5. 德國 李姆柏格哈佛市 威比特街18號 6. 德國 曼翰市 塔特沙爾街41號 7. 德國 李姆柏格哈佛市 塔卡爾-包奇街60號 8. 德國 李姆柏格哈佛市 曼街6號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名 (中文)	
代表人 姓名 (英文)		



I244890

申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	9. 漢斯 茲格勒
	姓名 (英文)	9. HANS ZIEGLER
	國籍	9. 德國
	住、居所	9. 德國莫特斯泰特市發茲林街91號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名 (中文)	
	代表人 姓名 (英文)	



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

德國 DE

1999/05/31 19924981.4

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

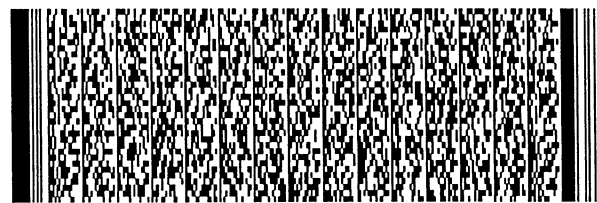
本發明基本上關於具來自二硫代胺甲酸酯類之活性成份之無水液體調配物，尤指代森聯。"本質上無水"表示為了本發明之目的，水含量為0至5%重量比，尤指0.1至2.5%重量比，及有利之0.1至1%重量比(在以液體調配物總重量為基準之情況中)。

通常咸知硫代胺甲酸酯，二硫代胺甲酸酯，和EBTCs(亞乙基雙硫代胺甲酸酯)和EBDCs(亞乙基雙二硫代胺甲酸酯)係作為殺菌活性成份，尤指作為接觸殺菌劑或除生物劑。尤其，彼等係活性成份，例如，代森聯(metiram)，代森錳鋅(mancozeb)，亞乙基雙二硫代胺甲酸鎂，1,2-亞乙基二(二硫代胺基甲酸鈉)或其它N,N-二甲基硫代胺甲酸酯二硫化四甲秋蘭姆或二甲二硫代胺基甲酸鋅。

然而，一個這些活性成份之特殊問題在於其不安定性相當高。這是由於C-S和S-S鍵和硫代胺甲酸酯官能之低安定性，尤其在低pH值和於親核劑時。

一種農作物保護之安定調配物可能性為將該材料加工為固體調配物。已知之固體粉末調配物，例如，Manzate 200 75 WG(杜邦公司(DuPont)之產品)，Polyram DF(BASF AG之產品)和Vondozeb 75 WG(艾芙艾圖化學(Alf Atochem)之產品)。

德國專利第DE-A 33 38 979號揭示利用甲醛或對甲醛將聚乙烯二硫化四烷基秋蘭姆安定化。此外，德國專利第DE-A 34 26 078號敘述，例如，利用氧化鈣將亞乙基雙二硫代胺基甲酸鋅安定化。同時，歐洲專利第EP-A 0 568



五、發明說明 (2)

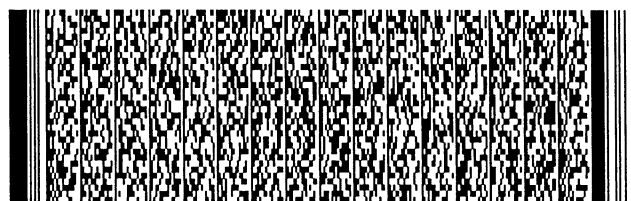
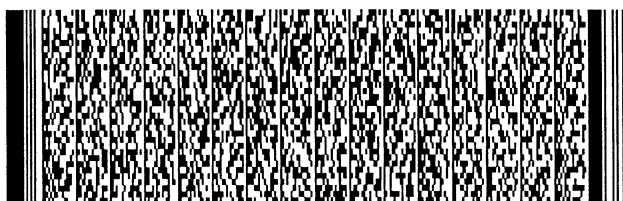
378 號揭示使用具改良流動性之水性顆粒形式 EBDC 調配物。

在此類調配物中，由於其高毒性，需要謹慎考慮不希望之降解產物副產物亞乙基硫脲(ETU)。以安定化量測將 ETU 常數降低至定義之低限值以下是重要的，例如使用羥甲烷亞磺酸鹽(HMS)或其鹽類，見歐洲專利第 EP-A-460 612 號。

在許多情況中，現今液體產品較上述固體調配物為佳。液體產品優點在於其呈現與油性槽混添加劑良好混溶性，例如，所謂 Spraytex oil，一種用於水/油或純油應用之石蠟衍生物(艾克生(Exxon)之產品)，甚至在 ULV(超低量)環境下；見歐洲專利第 EP-A-435 760 號和歐洲專利第 EP-A 697 171 號。

此類 ULV 環境，或 ULV 油/水混合物，對於空投應用尤其重要。使用飛機，能夠以每公頃相當低應用速率應用，約 10 至 30 公升殺菌活性成份或其對應調配物，以此一方式，效果為可信賴且飄積物低。典型上適於此一 EBDCs 空投應用的標的農作物尤指香蕉和咖啡。實際上所有香蕉園皆實施空投應用，或 ULV 應用。

在此一應用中，尤指所謂調配物之油 SC 變化(SC=懸浮濃縮液)，由於彼等在槽混中通常以與噴霧油之良好混溶性而區分，所以是有利的。當在熱帶雨季期間使用該調配物時，油組份改良耐雨性。在此文中已證明者為例如具有活性成份代森錳鋅者。商業上可取得具活性成份代森錳鋅



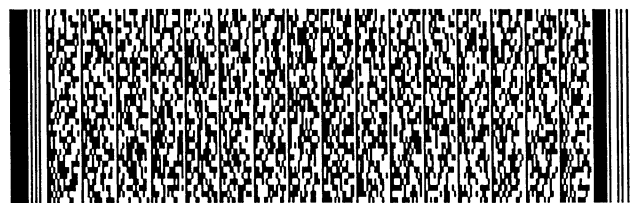
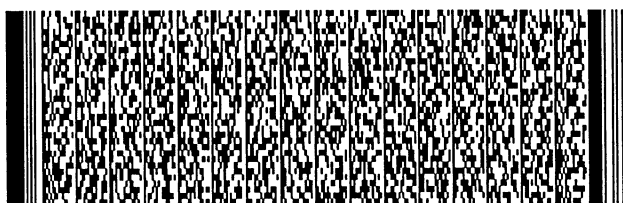
五、發明說明 (3)

之油SC為例如Dithane 35 SC, Ridodur 35 SC(雷昆莎(Laquinsa)之產品), Vondozeb 35 SC(艾芙艾圖化學之產品)。此型調配物常包括油溶性聚合物作為分散劑, 見美國專利第US-A-3, 131, 119, US-3, 773, 976號和歐洲專利第EP-A 875 142號。歐洲專利第EP-A 245 970號揭示使用水溶性非離子性聚合物, 以改良調配物之耐雨性。

然而, 貯存安定性依然不令人滿意, 即使是具有這些調配物。尤其, 倘若使用較低安定活性成份代森聯, 其包括Zn作為金屬離子, 取代活性成份代森錳鋅或Maneb, 其為相當安定。這是具此活性成份之液體調配物尚未被揭示之原因。然而, 代森聯/油SC調配物將較代森錳鋅有利, 因為代森聯之鋅含量較高, 既然咸知即使簡單之鋅鹽便已具有殺菌或殺生物作用。

另一方面, 已知之液體EBTC/油SC調配物甚至具有較多缺點。首先, 其活性成份組份較固體產品低。這是因為在油SC調配物中, 當固體組份量低於40%時通常達到充分低之黏度。若非如此, 由於不當之高黏度, 產品存在不再充分流動之危險。

現存油SC調配物之進一步缺點, 尤指具來自EBTCs類活性成份之油SC調配物, 在於此類調配物於貯存後常僅具有令人不滿意之流變性質。因此, 高溫貯存常導致黏聚效應, 形塊或固相顯著沉降。在一些情況中, 該效應甚至為不可逆, 也就是說即使重新切剪, 例如經由攪拌, 不能將調配物再均相化。



五、發明說明 (4)

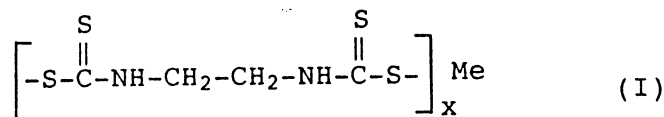
本發明之目的係提供具來自二硫代胺甲酸酯類活性成份之本質上無水液體調配物，尤指含代森聯液體調配物，其呈現每公升高活性成份含量，低黏性和高貯存安定性。本發明之目的亦為提供一種製備此類本質上無水調配物之方法。

頃發現在本發明之第一觀點中，以本質上無水液體調配物達成此目的，其包括：

- (a) 10 至 70% 重量比，較佳 30 至 60% 重量比至少一種來自二硫代胺甲酸酯類之活性成份，
 - (b) 10 至 89% 重量比，較佳 20 至 60% 重量比上述之本質上無水之油相，
 - (c) 1 至 40% 重量比，較佳 5 至 20% 重量比擇自聚羥基硬脂酸，其衍生物，和/或一種烷基或烯基甘油醚烷基氧化物或其混合物之產物，
 - (d) 0 至 40% 重量比，較佳 0 至 10% 重量比至少一種陰離子界面活性劑。
- (在以調配物總重量為基準之各情況中)。

本發明之第二觀點係提供一種本質上無水液體調配物，包括：

- a) 10 至 70% 重量比，較佳 30 至 60% 重量比，至少一種以下化學式 I 之活性成份



五、發明說明 (5)

其中 $Me = Zn$, $1 \leq x \leq 5$,

b) 10 至 85% 重量比 , 較佳 20 至 60% 重量比 , 一種本質上無水油相 ,

c) 5 至 40% 重量比 , 較佳 7.5 至 25% 重量比 , 至少一種陰離子界面活性劑 ,

(在以調配物總重量為基準之各情況中)。

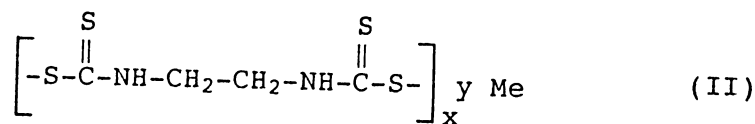
在上述液體調配物中 , x 值尤其在 3 至 4 之範圍中。

本發明第一觀點之液體調配物 :

二硫代胺甲酸酯活性成份因而包括硫胺甲醯基硫化物。

較佳之活性成份為 ziram(二甲基二硫代胺甲酸鋅) ,

thiram(四甲基二硫化硫胺甲醯基)和 metham(甲基二硫代胺甲酸鈉) 。其它較佳化合物為化學式(II)者 ,



其中 :

Me 為一價或二價農業可使用之金屬離子 , 尤指擇自 Zn , Mn , Na , Mg , Ca 和 / 或 K , 較佳為 Zn 和 / 或 Mn , 且 $1 \leq x \leq 4$, 較佳 $3 \leq x \leq 4$, 且 y 為 1 或 2 , 視 Me 價數而定。

這些活性成份尤其為 maneb(亞乙基雙二硫代胺甲酸鎂) , 代森錳鋅(mancozeb 與鋅離子之配位產物) , nabam(亞乙基雙二硫代胺甲酸鈉) , zineb(亞乙基雙二硫代胺甲酸鋅) , 較佳為代森聯(化學式 I , 其中 $x=3$ 之化合物)。



五、發明說明 (6)

化合物b)較佳為一種非質子性溶劑，尤指至少一種以下組份：

ba) 正-或異-烷系列之 C_8 -至 C_{30} -烴或其混合物。此類烴之實例為正-和異-辛烷，-癸烷，-十六烷，-十八烷，-二十烷，及較佳之烴混合物，如液體石蠟(其為技術級品質，能夠包含達約5%芳香族物)，和 C_{18} - C_{24} -混合物，其商業上可取自艾克生，名稱為Spraytex oil。

bb) 芳香族或環脂肪族 C_7 -至 C_{18} -烴化合物，或其混合物。尤其，這些包括來自烷基芳香族系列之芳香族溶劑或環脂肪族溶劑；化合物能夠是未氫化，部份氫化或完全氫化。此類組份bb)之溶劑尤其包括單-，或二-或三烷基苯，單-，二-，三烷基-取代之四氫萘和/或單-，二-，三-或四烷基-取代之萘(烷基較佳表示 C_1 - C_6 -烷基)。此類溶劑之實例為甲苯，鄰-，間-，或對二甲苯，乙苯，異丙苯，三級丁苯和混合物，如艾克生之產品，銷售名稱為Shellsol和Solvesso，例如Solvesso 100，150和200。

bc) 脂肪族酯，其尤其係擇自由脂肪族酯，芳脂肪族酯和天然脂肪和油及其衍生物與混合物。適當之物質為脂肪族，飽和或不飽和 C_1 - C_{20} -單-和 C_2 - C_{20} -二羧酸與 C_1 - C_{20} -醇和苯基- C_1 - C_{20} -醇之酯類，總碳數為至少8。芳香族單-或二羧酸，如苯甲酸和酞酸，與 C_1 - C_{20} -醇與苯基- C_1 - C_{20} -醇之酯類亦適合。較佳為油酸甲酯，己二酸二正辛酯和異辛酯，月桂酸辛酯，2-乙基己基2-乙基己酸酯，油酸甲酯，硬脂酸正丁酯，己二酸二正丁酯，己二酸二正壬酯和異壬酯，



五、發明說明 (7)

葡萄籽油甲酯和乙酯，苯甲酸正丁酯，苯甲酸苄酯等等。

上述脂肪或油類或衍生物係來自天然來源或頃保留其天然狀態(改質天然脂肪或油類)，包括，例如，黃豆油，葵花油，葡萄籽油，玉米油和其萃餘產物。

較佳組份c)為聚羥基硬脂酸，具2至10個，尤指較佳3至6個單體單元之聚羥基硬脂酸尤其較佳。一種實例為Solsperse 3000，其可於商業上取得(ICI)。

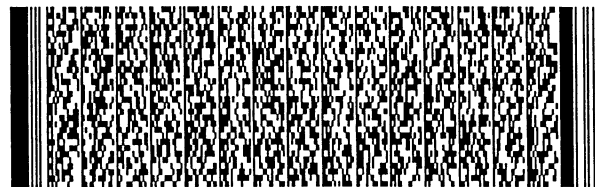
較佳之聚羥基硬脂酸衍生物為胺類之反應產物。此類胺包括一級和/或二級，線性 C_1 -至 C_{20} 烷基胺和/或支鏈 C_3 -至 C_{20} -烷基胺，不然的話，彼等可以是單-或二烷基胺伸烷基二寡胺或聚胺類，該伸烷基能夠具有2至4個碳原子，烷基能夠具有1至4個碳原子。

實例為分子量超過500之乙二胺，N,N-二伸乙三胺，三伸乙四胺，N,N-二甲胺基乙胺，N,N-二甲胺基二伸乙三胺，N,N-二甲胺基丙胺，N,N-二甲胺基二伸丙三胺和聚乙炔亞胺，其可以呈現低或高度分枝。

聚羥基硬脂酸與胺之自由酸官能莫耳濃度比尤其較佳為1:5至10:1，尤指1:1至5:1。

聚羥基硬脂酸之反應產物亦能夠具有陽離子特徵，由於四級氮原子的緣故。適合將氮原子四級化之物質為例如，烷基鹵化物或烷基硫酸鹽，例如硫酸二甲酯。

聚羥基硬脂酸與二甲胺基丙胺，二甲胺基乙胺和/或聚乙炔亞胺之反應產物和其四級化產物尤其較佳，例如以硫酸二甲酯四級化之產物。實例為可自商業上取得之



五、發明說明 (8)

Solsperse 牌(ICI)，尤指Solsperse 9.000，13.000和17.000。

烷基-或烯基多元醇醚烷氧基化物中之烷基或烯基能夠是直鏈或支鏈，且通常具有6至30個碳原子。烯基能夠具有一個或多個雙鍵。

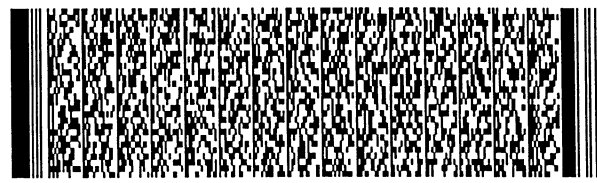
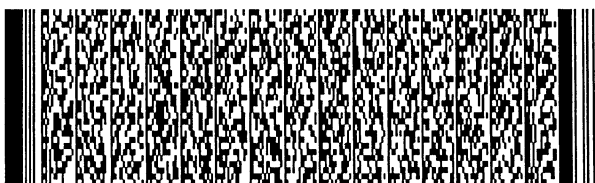
較佳之烷基或烯基多元醇醚烷氧基化物能夠經由鏈長6至30個碳原子，尤指8至22個碳原子之醇，其能夠是直鏈或支鏈，且能夠存在或不存在雙鍵，與表氯醇反應，接著與例如較佳之新戊二醇或甘油之多元醇反應，其後將產物以1至20莫耳環氧乙烷(E0)，環氧丙烷(P0)，環氧丁烷(B0)或環氧戊烷烷氧基化而得到。

當製備烷基或烯基多元醇醚烷氧基化物時，能夠使用任何所需比例之組份。較佳為鏈長 $C_{12}-C_{18}$ 之烷基縮水甘油醚，與例如甘油或新戊二醇之多元醇以2:1至1:3之比例反應，不論是否以1至20莫耳E0乙氧基化。鏈長 $C_{16}-C_{18}$ 之烷基縮水甘油醚，與甘油或新戊二醇以1:1至1:2之比例反應，且必要時接著以0至5莫耳E0乙氧基化之反應產物非常尤其較佳。

脂肪族烷基甘油醚乙氧基化物之典型代表種類為Cremophor WO CE 5115(CAS編號：104376-61-6)；BASF AG之產品)。

倘若存在，界面活性劑d)量為0.1至40%重量比，尤指5至10%重量比。

有用之陰離子界面活性劑d)為皂類(脂肪酸之鹼金屬/鹼



五、發明說明 (9)

土金屬/銨鹽類)，例如硬脂酸鉀，硫酸烷基酯和其混合物，烷基醚硫酸酯，烷基磺酸酯，芳基磺酸之鹼金屬，鹼土金屬和銨鹽類，及烷基取代芳磺酸，烷基苯磺酸之鹼金屬，鹼土金屬和銨鹽類，例如木素-，苯酚磺酸，萘-和二丁基萘磺酸，或十二苯磺酸鹽，烷基萘磺酸鹽，烷基甲基酯磺酸鹽，醯基麩胺酸鹽，單-或二烷基丁二酸酯磺酸鹽，例如二-異辛基丁二酸酯磺酸鈉，烷基單/二磷酸鹽，肉胺酸鹽，例如月桂醯基肉胺酸鈉，牛胺酸鹽。

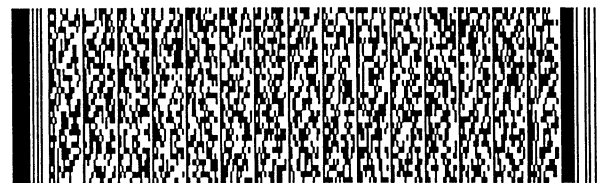
陰離子界面活性劑更包括磺化萘和其衍生物與甲醛之濃縮物，萘磺酸，苯酚-和/或苯酚磺酸與甲醛或與甲醛和尿素之濃縮物。

硫酸鹽和磺酸鹽界面活性劑較佳。

組份d) 尤其較佳係擇自：

da) 烷基硫酸鹽，烷基磺酸鹽，烷基苯硫酸鹽，烷芳基磺酸鹽，烷基聚乙氧磺酸鹽，烷基苯酚聚乙氧硫酸鹽，和 α -烯烴磺酸鹽。烷基或 α -烯烴反應基尤其具有6至30個碳原子，較佳8至22個碳原子。乙氧基單元之數目通常在1至50之間，較佳1至25。芳基為苯基或萘基，其係被一個，二個或三個直鏈，或尤指支鏈 C_1-C_{12} -烷基取代。相關之陽離子係一種農業可使用之一價或二價陽離子，其較佳係擇自Na, Ca, K, Mg和 NH_4 。界面活性劑da)之實例為月桂基硫酸鈉，月桂醚硫酸鈉，壬基酚聚乙氧硫酸酯，二異丁基萘磺酸鈉等等；

db) 來自單-和/或二- C_6-C_{30} -烷基酯磺丁二酸鹽之群組，



五、發明說明(11)

本質上無水油相相當於本發明之第一觀點者[組份(b)]

界面活性劑(c)相當於本發明之地一觀點者[組份(d)]。

調配物中包含之輔助劑：

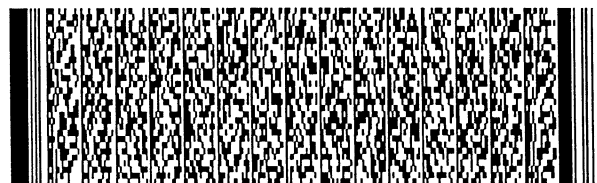
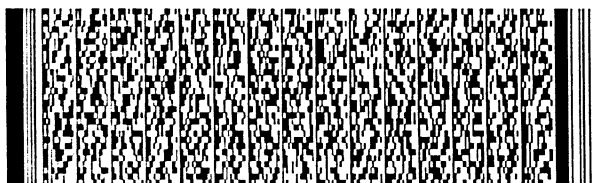
本發明第一觀點和本發明第二觀點二者之調配物皆可以包括輔助劑。倘若存在，則其係以0.1至25%重量比之濃度存在，較佳0.5至15%重量比，以調配物總重量為基準。該輔助劑更可以是陰離子組份和/或陽離子，兩性離子或非離子界面活性劑，或陰離子，陽離子或非陰離子聚合物。

陰離子組份之實例為蛋白質水解物，尤指木素次硫酸鹽廢棄液體和甲基纖維素(分散劑)。

可以使用之陽離子界面活性劑包括烷基三甲基鹵化銨，烷基比錠鹵化物，和二烷基二甲基鹵化銨。

非離子界面活性劑包括

- 脂肪醇聚氧乙烯酯，例如月桂醇聚氧乙烯醚乙酸酯，
- 或烯基
- 烷氧化動物和/或植物脂肪和/或油類，例如玉米油乙氧化物，蓖麻油乙氧化物，牛油脂肪乙氧化物，
- 甘油酯類，例如甘油單硬脂酸酯，
- 脂肪醇烷氧化物和 $RO-(R_1O)_x(R_2O)_yR_3$ 型式之氧醇烷氧化物，其中 R_1 和 R_2 彼此獨立= C_2H_4 ， C_3H_6 ， C_4H_8 且 $R_3=H$ ，或 C_1-C_{12} -烷基， $R=C_3-C_{30}$ -烷基或 C_6-C_{30} -烯基， x 和 y 彼此獨立為0至50，二者能夠皆為0，如異十醇和油醇聚氧乙烯醚，
- 脂肪酸烷氧化物，例如油酸乙氧化物，



五、發明說明 (12)

- 烷基酚烷氧化物，例如乙氧化異辛基-，辛基-或壬基酚，三丁基酚聚氧乙烯醚，

- 脂肪胺烷氧化物，脂肪酸醯胺烷氧化物和脂肪酸二乙醇醯胺烷氧化物，尤指其乙氧化物，

- 糖界面活性劑，葡萄糖醇酯，例如，花楸丹脂肪酸酯（花楸單單油酸酯，花楸單三硬脂酸酯），聚氧乙烯花楸丹脂肪酸酯，烷基聚苒，N-烷基葡糖醯胺，

- 烷甲基矽，

- 烷基二甲基磷氧化物，例如，十四基二甲基氧化磷。

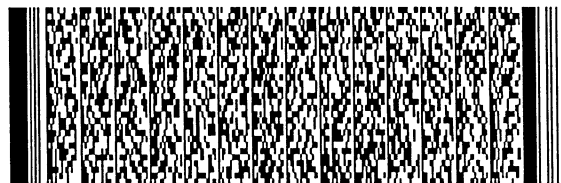
兩性界面活性劑包括硫甜菜鹼，羧甜菜鹼，烷基=甲基氧化胺，例如，十四基二甲基氧化胺。

能夠用以作為輔助劑之聚合物界面活性劑為例如，

(AB)_x-，ABA，BAB 型式之二-，三-和多嵌段共聚物，例如聚環氧乙烷嵌段聚環氧丙烷嵌段聚環氧乙烷，聚苯乙烯嵌段聚環氧乙烷，AB-梳狀聚合物，如聚(甲基)丙烯酸酯梳狀聚環氧乙烷。

其它能夠使用之界面活性劑為過氟基界面活性劑，矽酮界面活性劑，磷脂質，如卵磷脂或化學改質之卵磷脂，胺基酸界面活性劑，例如 N-月桂醯麩胺酸酯。

此外，界面活性均聚物和共聚物亦可以用於根據本發明之液體調配物中作為輔助劑：這些包括，例如，聚乙烯基吡咯啉酮，聚丙烯酸，聚乙烯醇，聚環氧丙烷，聚環氧乙烷，順丁烯二酸酐/異丁烯共聚物，乙烯吡咯啉酮/乙酸乙烯酯共聚物。



五、發明說明 (13)

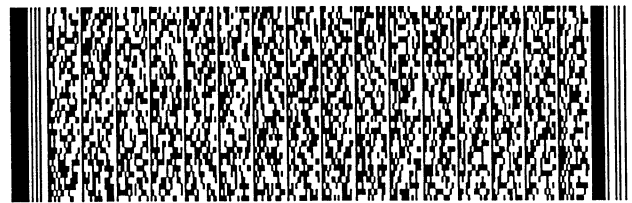
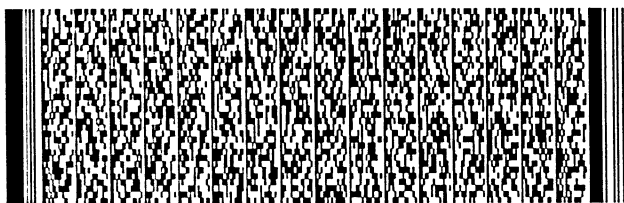
上述輔助劑之烷基鏈能夠是直鏈或支鏈。烷基鏈長度通常在8和22個碳原子之間。

通常，界面活性劑之混合物尤其適合。所述之輔助劑能夠在研磨前後添加於水性二硫代胺甲酸酯或EBDC SC中間產物，或欲調配之油SC批次。

為了將作用之光譜放寬並達到增效效果，液體調配物可以與許多其它殺菌活性成份族群代表物一起之混合物般，因此，亦共同根據本發明應用。混合物中適當者為例如：嗎林化合物，如克啉菌(tridemorph)，芬普羅吡莫(fenpropimorph)，芬普羅吡叮(fenpropidin)和螺克斯明(spiroximin)；史托比路靈(strobilurins)，如氧化偶氮史脫並(azoxystrobin)，甲基克索辛(kresoxim methyl)；三唑類，如特布可那唑(tebuconazole)，夫西拉唑(flusilazole)，普羅比那唑(propiconazole)，芬布可那唑(fenbuconazole)；環氧可那唑(epoxiconazole)；苄咪唑類，如卡苄達令(carbendazim)，苯諾米(benomyl)；纈胺醯胺(valinamide)，如史普羅艾力卡(sprovalicarb)或庫蜜艾(Kumiai)之KIF 230；托布津(thiophanates)，如托布津-甲基，及百菌青(chlorothalonil)亦然。這些活性成份能夠參入根據本發明之調配物中或添加於噴霧混合物。

本發明第一觀點之調配物亦能夠与其它活性成份混合，其係由本發明第二觀點之調配物所涵蓋。

亦令人注意到與礦物鹽溶液之混溶性，其係用以補償營



五、發明說明 (14)

養和微量元素之不足。亦可以添加非植物毒性油和油濃縮液及抗飄浮試劑。

根據本發明之調配物製備法較佳係在至少一種非離子或陰離子界面活性劑(例如第一觀點之組份d)或第二觀點之組份c)存在下，以研磨首先製備活性成份之高濃縮(約30至60%重量比活性成份)水性微粒分散液，例如活性成份代森聯，接著噴霧乾燥。倘若研磨步驟包括陰離子界面活性劑d)或c)，能夠在研磨步驟期間使用全部或一些預計之用量。

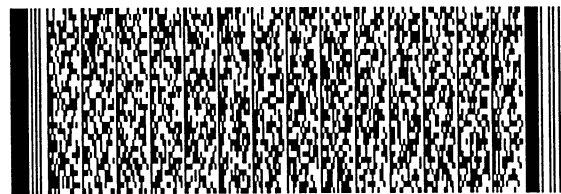
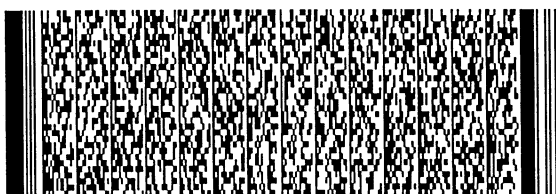
為了製備本發明第一觀點之調配物，將噴霧乾燥後得到之粉末或顆粒與油組份b)，組份c)，以及必要時，與剩餘或全部陰離子界面活性劑，必要時，與其它輔助劑和/或添加劑一起研磨或加工。

為了製備本發明第二觀點之調配物，將粉末或顆粒係以類似方式與油組份b)和剩餘或全部陰離子界面活性劑c)，以及必要時，與其他輔助劑和/或添加劑一起研磨或加工。

諳熟此藝者咸知製備所需之量測和裝置。

將根據本發明之調配物安定化尤其有利。這是藉由在噴霧乾燥前將1至5%重量比安定劑(以活性成份含量為基準)添加於活性成份之水性技術級預濃縮物而完成。

安定劑係在水性SCs製備期間，即研磨技術級活性成份時，或研磨後添加，但在材料噴霧乾燥以得到DF(乾燥可流動)中間物之步驟前。



五、發明說明 (15)

較佳之安定劑為甲醛，對甲醛或優洛托品 (urotropin)。

以甲醛之額外安定化基本上係根據已知之先前技藝進行，見德國專利第DE-A 33 38 979號。

其它適合之安定劑為-如頃於以上許多案例中敘述般-HMS，鈣鹽，例如氧化鈣或碳酸鈣，見歐洲專利第EP-A-568 378和460 612號。

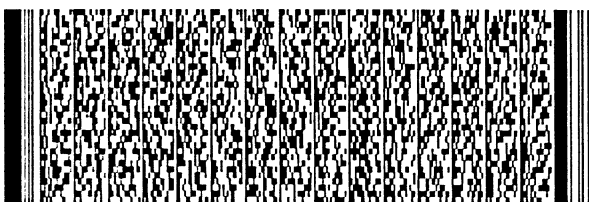
根據本發明之油SC調配物可以更包括之增稠劑包括礦物組成，例如，膨潤土，滑石土或水輝石，利用彼等通常能夠改良調配物關於形成較少漿液和較少沉澱之物性。

此外，此類添加亦能夠抑制調配物貯存時發生之化學加工，在大多數情況中結果為黏度提高，其可能導致活性成份之改良安定性。其它可能適合之有機增稠劑為例如，蓖麻油衍生物。

根據本發明之液體調配物構成一種濃縮液，其包括介質粒子大小在0.1至10微米間之活性成粉，較佳為0.5至5微米。為了用以作為農業之農作物保護產品(尤指香蕉和咖啡園)，該濃縮液係以在使用前以慣用方式稀釋而轉變為適於應用之形式。

存在實際上無水油基底調配物之事實亦容許以ULV(超低體積)法之應用，例如以空投應用。

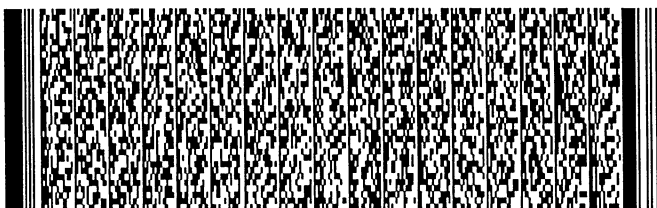
關於慣用之槽混噴物混合物，係將0.5至10，較佳1至5公升/ha根據本發明之調配物以水稀釋至5至2,000公升。關於ULV槽混噴霧混合物，係將0.5至10公升，較佳1至5



五、發明說明 (16)

公升/ha根據本發明之調配物以油相，較佳為組份b)之油，或以水或水和油以約2:1至4:1體積比之混合物稀釋至5至50公升。必要時，將0.1%至5%重量比(以噴霧混合物為基準)其它陰離子，陽離子或非離子界面活性劑，輔助劑，聚合物和/或上述其它殺菌活性成份添加於槽混混合物。此類界面活性劑和其它輔助劑之實例項已於以上述及。尤其必需提到之物質為澱粉和澱粉衍生物，例如包括羧基和磺酸基之澱粉(聯合碳化物公司(Union Carbide Corp.)之Nu-Film)和擴展劑和延展劑，如米勒化學和肥料公司(Miller Chemical & Fertilizer Corp.)之Vapor Guard。

由以下實例更詳盡說明本發明：



五、發明說明 (17)

表 1. 實例中使用之輔助劑和活性成份

名稱	結構形式/活性材料	製造商
Lutensol TO 3	C ₁₃ -氧醇 x 3EO	BASF
Glycerox HE	聚氧乙烯椰子脂肪酸甘油酯	可樂達 (Croda)
Glycerox L 8	甘油單月桂酸酯 x 8 EO	可樂達
Alkamuls T/80	聚氧乙烯花楸丹單油酸酯	羅迪亞 (Rhodia)
Emulan ELP	蓖麻油 x 11 EO	BASF
Emulan EL 36	蓖麻油 x 36 EO	BASF
Emulan A	油酸 x 5.5 EO	BASF
Solutol HS 15	12-羥基硬脂酸 x 15 EO	BASF
Atlas G 1086	聚氧乙烯葡糖醇七異硬脂酸酯	優尼克瑪 (Uniqema)
Atlas G 1049	聚氧乙烯葡糖醇六異硬脂酸酯	優尼克瑪
Wettol NT 1	二異丁基萘基磺酸鈉	BASF
Solsperse 3.000	聚羥基硬脂酸 (PHS)	ICI
Solsperse 9.000	PHS + 二甲胺基乙胺	ICI
Cremophor WO CE 5115	油基甘油醚乙氧化物	BASF
Spraytex-01	C ₁₈ -C ₂₄ -烴混合物	艾克生
Dithane	亞乙基雙 (二硫代胺甲酸) 鎂與鋅鹽 (代森錳鋅) 錯合	羅門哈斯 (Rohm & Haas)
Dithane OS	以至少 10% 重量比液體石蠟為基礎之代森錳鋅油SC	羅門哈斯
Metiram	化學式 I 中 x=3 之化合物	BASF
Vondozeb 33 OF	代森錳鋅	艾克艾圖化學
Aerosol OT-A 界面活性劑	石油蒸餾液中之磺丁二酸二辛酯	西泰克 (Cyttec) 工業



五、發明說明 (18)

製備實例

當進行此處既定之實例時，首先將根據本發明使用之技術級活性成份與輔助劑在水存在下一起研磨。接著將產生之水性SCs(懸浮濃縮液)噴霧乾燥，在第三步驟中，再次與其它輔助劑在無水存在下一起研磨以得到真正油SCs。

然而，技術級活性成份亦可以以簡單真空乾燥去除水，一面將樣品溫和烘乾，視需要亦可以在大氣壓下於空氣流中使用加溫空氣，或在氮氣流中。上述噴霧乾燥步驟因而懸浮。

水性或無水SCs使用之研磨介質係以玻璃或其它礦物或金屬製造，且大小為0.1-30毫米，尤指0.6-2毫米，且通常將懸浮液粉碎直到達成平均粒子大小低於10微米。

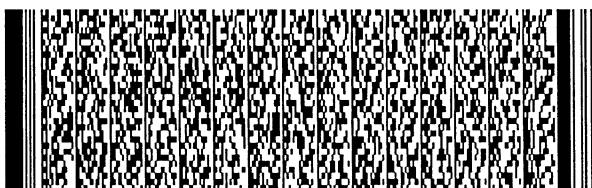
研磨操作通常連續進行，即藉由將SCs固定循環，或批次般，也就是說以完全並重複啣取通過油SC批次。

研磨係例如以批次般於批次大小為0.5至1公升之"Dynomühle"粉碎機(Bachofen)中完成。通常通過5次後(以水管啣筒之幫助將懸浮液啣取通過粉碎機)，顯微鏡評估顯示平均粒子大小為0.5至10微米。

如以下化學式中所示般，其後將其它輔助劑以KPG或磁性攪拌器均化摻入10分鐘。

製備實例 1.1

製備作為油SC調配物中間產物之代森聯 DF
使用之化學式和用量：



五、發明說明 (19)

用量 (克)	成份
736.00	代森聯過濾塊，約 41% 含量，水性
45.00	甲醛 (純度 37%)，水性
37.50	Wettol NT1
85.71	水

將代森聯過濾塊懸浮液在玻璃燒杯中於RT與45克甲醛(純度37%)和37.5克Wettol NT1一起劇烈攪拌30分鐘。其後使用Dynomühle"粉碎機(裝置5個聚合物盤)製備水性代森聯SC，並在20°C以510毫升玻璃珠(大小：1.4-1.6毫米)包裝，水冷5次，一面監控溫度。

將黃色微黏產物在真空乾燥爐(8毫巴)於40°C乾燥4天。或者，將較大批次以輸入溫度為160°C-180°C及輸出溫度為90°C噴霧乾燥。

分析數據：

a. i. (活性成份) 含量：85.98%

ETU(乙烯硫脲) 含量：0.06%

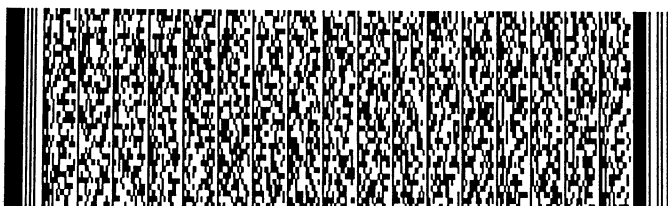
產物：細密分割，均勻黃色粉末

水含量：< 0.6% 重量比

製備實例 1.2. 製備代森聯油SC

使用之化學式和用量

用量	成份
465	實例 1.1 之代森聯DF中間產物
50	Solsperse 3000
459.9 (至 1/1)	液體石蠟



五、發明說明 (20)

利用溶解器將465克實例1.1之代森聯 DF 中間產物攪入459.9克液體石蠟和50克Solsperse 3000之混合物。於實例1.1之"Dynomühle"粉碎機中在不大於20℃研磨該黏性懸浮液，在5個循環中冷卻至粒子大小 ≤ 2 微米(含量 $>40\%$)。

產物：具400克/公升a.i.代森聯之微黏性油SC。以類似方式得到表3中之油SC變化。

實例1

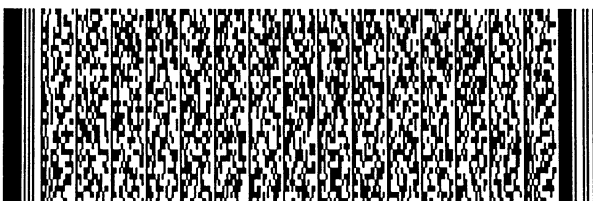
具代森錳鋅活性成份之EBDC油SC調配物之黏性。調配物之組成和結果如表2中所示。

表2：

實驗	成份 95% Dithane OS + 輔助劑 (%)	黏性 (mPa)
對照	Spraytex oil 5	205
對照	無添加 100% Dithane OS	224
根據本發明	Solsperse 3000 5.0	373
根據本發明	Solsperse 9000 5.0	159
根據本發明	Cremophor WO CE 5115 5.0	160
	Cremophor WO CE 5115 2.5 和 Solsperse 3000 2.5	261

實例2

測定表3中所示之代森聯油SC調配物之貯存安定性。結果亦示於表3中。



五、發明說明 (21)

表3：代森聯油SC調配物

在40°C貯存 4星期後之 評比	化學式	安定性 (活性成分)	溶劑至1公升
I:S	400克/公升代森聯 50克Cremophor WO CE 5115 50克Wettol NT 1	96.7%	Spraytex油
I:S,R	400克/公升代森聯 50克Solsperse 3000 50克Wettol NT 1	94.8%	液體石蠟
I:S,R	400克/公升代森聯 50克Solsperse 9000 50克Wettol NT 1	95.7%	液體石蠟
I:S,R	500克/公升代森聯 50克Solsperse 9000 50克Wettol NT 1	96.6%	液體石蠟
I:S,R	500克/公升代森聯 50克Solsperse 9000 50克Wettol NT 1	96%	液體石蠟
I:S,R	400克/公升代森聯 50克Solsperse 9000 100克Wettol NT 1	96%	液體石蠟
I:S,R+	400克/公升代森聯 100克Solsperse 9000 50克Wettol NT 1	94.9%	液體石蠟
C:U,L	400克/公升代森聯 50克Alkamuls T/80 50克Wettol NT 1	ndg	液體石蠟
C:U,L	400克/公升代森聯 50克Solutol HS 15 50克Wettol NT 1	ndg	液體石蠟
C:U,L	400克/公升代森聯 50克Emulan A 50克Wettol NT 1	ndg	Spraytex油
C:U,L	400克/公升代森聯 50克Atlas G 1086 50克Wettol NT 1	ndg	Spraytex油
C:U,L	400克/公升代森聯 50克Atlas G 1049 50克Wettol NT 1	ndg	Spraytex油
C:I,L	400克/公升代森聯 50克Lutensol TO3 50克Wettol NT 1	ndg	Spraytex油
C:U,L	400克/公升代森聯 50克Glycerox HE 50克Wettol NT 1	ndg	Spraytex油
C:U,L	400克/公升代森聯 50克Glycerox L8 50克Wettol NT 1	ndg	Spraytex油
C:U,L	400克/公升代森聯 50克Emulan EL 36 50克Wettol NT 1	ndg	Spraytex油
C:U,L	400克/公升代森聯 50克Emulan ELP 50克Wettol NT 1	ndg	Spraytex油



五、發明說明 (22)

在40 °C 4星期後流變評定之解釋：

C= 以對照實驗：

(U= 不安定/ 不適合；L= 不可逆塊/ 黏聚)

I= 以根據本發明之調配物：(表3中表示為以貯存前活性含量為基準，貯存後之活性成份含量)

(S= 活性成份之改良安定性，R= 改良之流變/ 黏性，或較佳搖變性，R+：非常低黏性，最佳性質)

n. d. = 未測得數據，通常由於氣體(g)之評比或不適合之流變性質。

對照實驗說明該調配物不安定且形成塊或黏聚體。在一些情況中，效果在如幾天後般早發生。

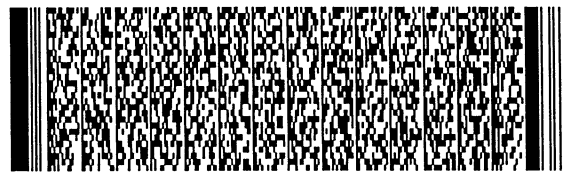
相反地，根據本發明之調配物即使在數週貯存後為均勻，且活性成份之活性基本上保持。

實例3

根據製備實例1.1和1.2自以下成份製備代森聯油SC：

代森聯	400 克
Wettol NT 1	50 克
Aerosol OT-A 界面活性劑	300 克
液體石蠟成為	1,000 毫升

產生之油SC顯示低黏性且非常適於製備槽混噴霧混合物。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：二硫代胺甲酸酯之液體調配物)

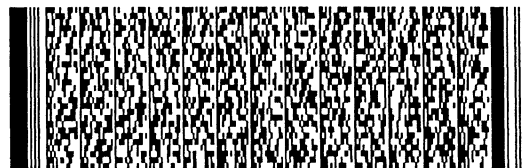
本案係關於一種本質上無水之二硫代胺甲酸酯液體調配物，包括：

- (a) 10 至 70% 重量比至少一種來自二硫代胺甲酸酯類之活性成份，
- (b) 10 至 89% 重量比本質上無水之油相，
- (c) 1 至 40% 重量比聚羥基硬脂酸或其衍生物，和/或一種烷基或烯基甘油醚乙氧基化物，
- (d) 0 至 40% 重量比至少一種陰離子界面活性劑。

英文發明摘要 (發明之名稱：DITHIOCARBAMATE LIQUID FORMULATIONS)

An essentially anhydrous dithiocarbamate liquid formulation comprises:

- a) 10 to 70% by weight of at least one active ingredient from the class of the dithiocarbamates,
- b) 10 to 89% by weight of an essentially anhydrous oil phase,
- c) 1 to 40% by weight of a polyhydroxystearic acid or a derivative thereof and/or an alkyl or alkenyl glycerin ether ethoxylate.
- d) 0 to 40% by weight of at least one anionic



四、中文發明摘要 (發明之名稱：二硫代胺甲酸酯之液體調配物)

英文發明摘要 (發明之名稱：DITHIOCARBAMATE LIQUID FORMULATIONS)

surfactant.

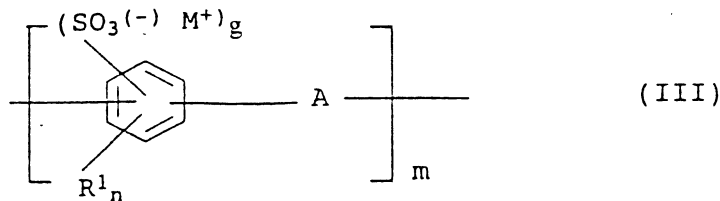


五、發明說明 (10)

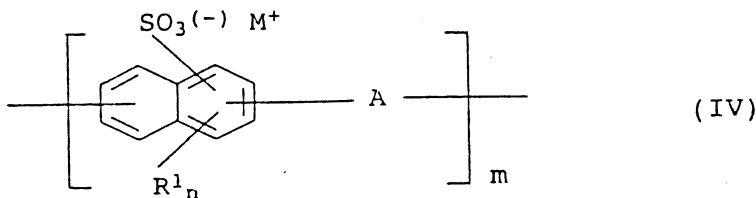
其中該陽離子為農業可使用之一價或二價陽離子，較佳擇自Na, Ca, K, Mg, Mn, Zn 和 NH_4 。二辛基磺丁二酸鈉較佳；

和/或

dc) 以下化學式(III)之陰離子聚合物



和/或 (IV)



其中M為一種農業可使用之一價或二價陽離子，較佳為Na, Ca, K, Mg 或 NH_4 ，g為0或1，n為 $0 \leq n \leq 4$ 範圍內之整數，m為 $10^2 \leq m \leq 10^5$ 範圍內之整數， R^1 為 C_1 -至 C_8 -烷基或羥基，A為擇自亞甲基，1,1-亞乙基，

$-\text{CH}_2-\text{NH}$

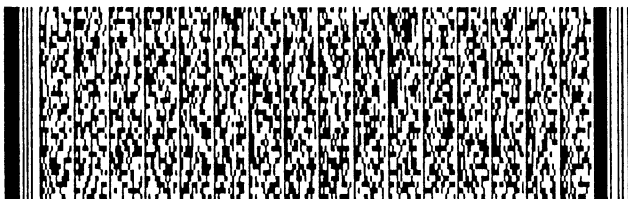
和

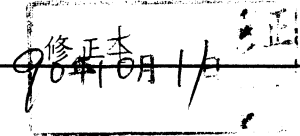
$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$

之群組。

化學式III和IV之產物商業上可取自BASF AG，名稱為Wettol或Tamol。

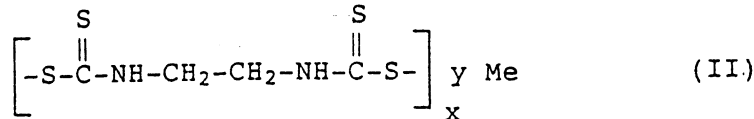
本發明第二觀點之液體調配物：





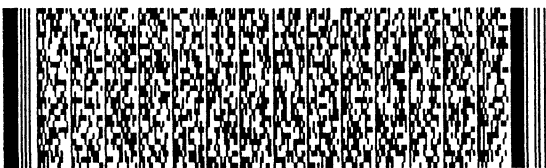
六、申請專利範圍

1. 一種本質上無水二硫代胺甲酸酯液體調配物，包括：
 - (a) 10至70%重量比之一種或一種以上來自二硫代胺甲酸酯類之活性成份，
 - (b) 10至89%重量比之本質上無水之油相，
 - (c) 1至40%重量比之聚羥基硬脂酸或其衍生物，和/或一種烷基或烯基多元醇醚烷氧基化物，
 - (d) 0至40%重量比之一種或一種以上之陰離子界面活性劑。
2. 根據申請專利範圍第1項之液體調配物，其中該二硫代胺甲酸酯係擇自由ziram, tiram, nabam, metham和以下化學式II之化合物：



其中：

- Me 為一價或二價農業可使用之金屬離子，且 $1 \leq x \leq 4$ ，且 y 視 Me 價數而定，為 1 或 2。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之液體調配物，其中該活性成份係擇自代森錳鋅和代森聯。
 4. 根據申請專利範圍第1或2項之液體調配物，其中組份 b) 包括一種或一種以上之以下組份：
 - ba) 正-或異-烷系列之 C_8 -至 C_{30} 烴或其混合物，
 - bb) 芳香族或環脂肪族 C_7 -至 C_{18} -烴化合物，或其混合物，



六、申請專利範圍

bc) 脂肪族酯，其係擇自由脂肪族二羧酸酯，芳香族酯和天然脂肪和油及其衍生物與混合物所構成之群組。

5. 根據申請專利範圍第4項之液體調配物，其中組份bb)係擇自由單-，二-，三烷基苯，單-，二-，三烷基取代之四氫萘和/或單-，二-，三-或四烷基取代之萘所構成之群組。

6. 根據申請專利範圍第4項之液體調配物，其中組份bc)係擇自由油酸甲酯，己二酸二辛酯，月桂酸辛酯，2-乙基己基2-乙基己酸酯和苯甲酸酯所構成之群組。

7. 根據申請專利範圍第1或2項之液體調配物，其中該羥基硬脂酸衍生物係聚羥基硬脂酸與聚乙烯亞胺或單-或二-C₁-C₄-烷基胺-C₂-C₄-仲烷基胺或C₁-C₄-烷基四級化產物之反應產物。

8. 根據申請專利範圍第1或2項之液體調配物，其中該陰離子界面活性劑d)係擇自：

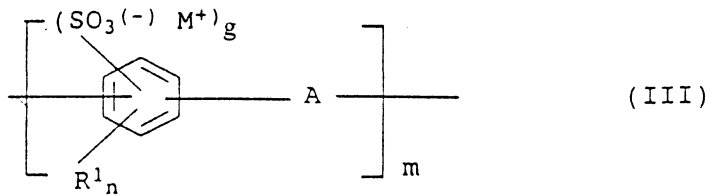
da) 由烷基硫酸酯，烷基磺酸酯，烷基苯硫酸酯，烷基芳基磺酸酯，烷基聚氧硫酸酯，烷基苯酚聚乙氧硫酸酯和 α -油磺酸酯所構成之群組，該陽離子為一種農業可使用之一價或二價陽離子，

db) 由單-和/或二-C₆-C₃₀-烷基酯磺丁二酸酯所構成之群組，該陽離子為一種農業可使用之一價或二價陽離子，和/或

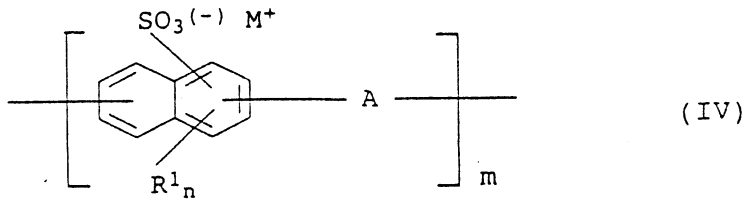
dc) 其後化學式(III)之陰離子聚合物



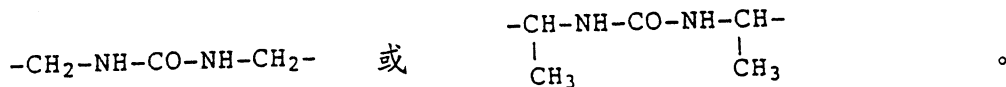
六、申請專利範圍



和 / 或 (IV)

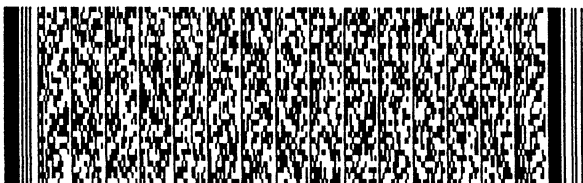


其中M為一種農業可使用之一價或二價陽離子，g為0或1，n為 $0 \leq n \leq 4$ 範圍內之整數，m為 $100 \leq m \leq 10^5$ 範圍內之整數，R¹為C₁-C₈-烷基或羥基，A為亞甲基，1,1-亞乙基，

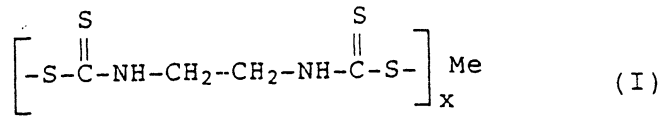


9. 根據申請專利範圍第8項之液體調配物，其中該陰離子界面活性劑為一種烷基芳基磺酸酯，或申請專利範圍第8項所述之陰離子聚合物dc)。

10. 根據申請專利範圍第1或2項之液體調配物，包括
a) 10至70%重量比化學式I之活性成份



六、申請專利範圍



其中 $\text{Me}=\text{Zn}$, $1 \leq x \leq 5$,

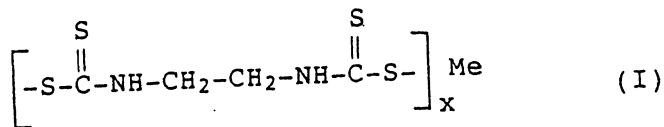
b) 10 至 89% 重量比 C_8-C_{30} - 烴或其混合物 ,

c) 1 至 40% 重量比聚羥基硬脂酸和 / 或聚硬脂酸與聚乙
烯亞胺或單- 或二- C_1-C_4 - 烷基胺- C_2-C_4 - 伸烷基胺或 C_1-C_4 - 烷
基四級化產物之反應產物 , 和

d) 0.5 至 20% 重量比烷基芳基磺酸酯或根據申請專利範
圍第 8 項之陰離子聚合物 cc) 。

11. 一種本質上無水二硫代胺甲酸酯液體調配物 , 包
括 :

a) 10 至 70% 重量比之一種或一種以上之以下化學式 I 之
活性成份



其中 $\text{Me}=\text{Zn}$, $1 \leq x \leq 5$,

b) 10 至 85% 重量比本質上無水之油相 , 和

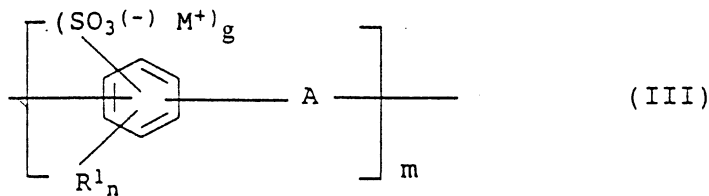
c) 5 至 40% 重量比之一種或一種以上之陰離子界面活性
劑。



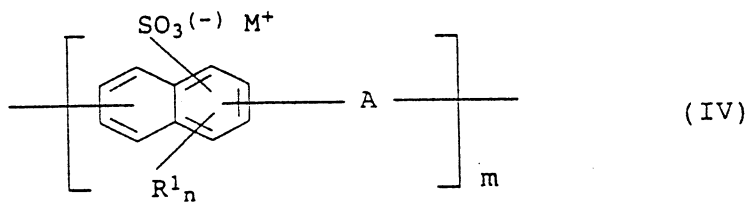
六、申請專利範圍

其中該陰離子界面活性劑c)係選自：

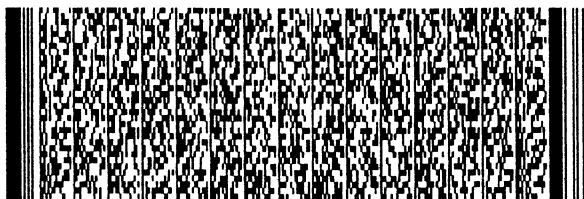
- ca) 由烷基硫酸酯，烷基磺酸酯，烷基苯硫酸酯，烷基芳基磺酸酯，烷基聚氧硫酸酯，烷基苯酚聚乙氧硫酸酯和 α -油磺酸酯所構成之群組，該陽離子為一種農業可使用之一價或二價陽離子，
- cb) 由單-和/或二-C6-C30-烷基酯磺丁二酸酯所構成之群組，該陽離子為一種農業可使用之一價或二價陽離子，和/或
- cc) 其後化學式(III)之陰離子聚合物



和/或(IV)



其中M為一種農業可使用之一價或二價陽離子，g為0或1，n為 $0 \leq n \leq 4$ 範圍內之整數，m為 $100 \leq m \leq 105$ 範圍內之整數，R1為C1-C8-烷基或羥基，A為亞甲基，1,1-亞乙基，



六、申請專利範圍

12. 根據申請專利範圍第11項之液體調配物，其中 $3 \leq x \leq 4$ 。

13. 根據申請專利範圍第1或11項之液體調配物，其係作為農作物保護產品，尤指用於空投應用。

