

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

A01N 25/04

[12]发明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93117403.1

[45]授权公告日 2000 年 4 月 12 日

[11]授权公告号 CN 1051204C

[22]申请日 1993.9.20 [24]颁证日 2000.1.22

[21]申请号 93117403.1

[30]优先权

[32]1992.9.21 [33]US [31]07/948,523

[73]专利权人 诺瓦提斯公司

地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 H·W·哈斯林

[56]参考文献

US-A-4818536 1989. 4. 4 A01N255

US-A-4828835 1989. 5. 9 A01N255

WO-A-8903175 1989. 4. 20 A01N25/04

审查员 赵 霞

[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

代理人 李 瑛

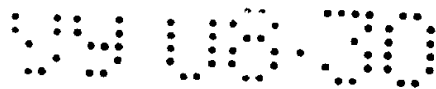
权利要求书 4 页 说明书 33 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 储存稳定性农药含水乳液

[57]摘要

本发明描述了包括有机相和水相的含水乳液,有机相是液态或溶于疏水性溶剂 中的基本上疏水的农药或农药混合物,水相包括表面活性剂和/或分散剂,其中 a) 乳液呈含水浓缩物的形式,b)有乳液稳定量的聚合物或聚合物混合物 存在,其在有机相中比在水相中更易溶解。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种包括有机相和水相的含水乳液，有机相含有基本上疏水的呈液体或溶于疏水性溶剂中的农药或农药混合物，水相含有表面活性剂和/或分散剂，该含水乳液的特征在于

a) 乳液以含水浓缩物形式存在，和

b) 有乳液稳定量的聚合物或聚合物混合物存在，其可溶于有机相且基本上不溶于水，对水解稳定且溶于农药或农药混合物，

根据粘度或光散射所测得的聚合物分子量为 30,000 - 300,000 道尔顿，

且该聚合物选自下列各类聚合物：聚烯烃、烃类树脂、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、环醚的聚合物、聚缩醛、聚苯、聚氨酯、聚酰胺、聚脲、聚酰亚胺、聚酯、聚碳酸酯、聚砒、橡胶或其共聚物，

该聚合物相对于农药而言以 1-30% 重量的浓度存在，分散剂和/或表面活性剂与乳液组分相比以 0.1-5% 重量的量存在，农药或农药混合物的浓度为 1-70% 重量，

其中农药选自 a) 0, 0-二乙基-0-2-异丙基-6-甲基嘧啶-4-基硫代磷酸酯，b) 0-5-氯-1-异丙基-1H-1, 2, 4-三唑-3-基 0, 0-二乙基硫代磷酸酯，c) 2-氯-1-(2, 4-二氯苯基) 乙烯基二乙基磷酸酯，d) 2-氯-6'-乙基-N-(2-甲氧基-1-甲基乙基) 乙酰基甲苯胺，e) 1[2-(2, 4-二氯苯基)-4-丙基-1, 3-二氧戊环-2-基甲基]-1H-1, 2, 4-三唑，f) 2', 4'-二氯-2-(3-吡啶基) 乙酰苯 0-甲胍，g) 顺、反

- (±) - 2 - 乙基 - 5 - (4 - 苯氧基 - 苯氧甲基) - 1, 3 - 二氧戊环, h) 1 - [3 - (4 - 叔丁基苯基) - 2 - 甲基丙基] 吡啶, i) 1 - (2, 4 - 二氯 - β - 丙基苯乙基) - 1H - 1, 2, 4 - 三唑和 j) α - 氰基 - 3 - 苯氧苄基 (1RS) - 顺 - 反 - 3 - (2, 2 - 二氯乙烯基) - 1, 1 - 二甲基环丙烷羧酸酯, 且溶剂的浓度为 1 - 30% 重量。

2. 根据权利要求 1 的乳液, 其中农药在环境温度下为液体或者可经加热液化, 基本上不溶于水。

3. 根据权利要求 1 的乳液, 其中聚合物相对于对农药而言以 1 - 10% 重量的浓度存在。

4. 根据权利要求 1 的乳液, 其中分散剂和/或表面活性剂与乳液组分相比以 0.3 - 3% 重量的量存在。

5. 根据权利要求 1 的乳液, 其中分散剂是一种阴离子分散剂, 包括磺化萘/甲醛缩合物的碱金属、碱土金属或铵盐或磺化聚苯乙烯的盐。

6. 根据权利要求 1 的乳液, 其中阴离子分散剂是木素磺酸的钠、钾、镁、钙或铵盐。

7. 根据权利要求 1 的乳液, 其中分散剂是一种非离子分散剂, 包括分子量为 10, 000 - 2, 000, 000 道尔顿的水溶性聚合物。

8. 根据权利要求 7 的乳液, 其中非离子分散剂是聚乙烯醇、聚乙烯甲醚、聚乙烯吡咯烷酮、烷基化聚乙烯吡咯烷酮、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、取代度为 1.5 - 2 的甲基纤维素、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、聚甲基丙烯酸 2 - 羟乙基酯、聚甲基丙烯酸 [2 - (2 - 羟基乙氧基) 乙基] 酯、聚环氧乙烷或聚烯丙基醇。

9. 根据权利要求 8 的乳液, 其中非离子分散剂是粘度为 4 - 60mPa.s 的聚乙烯醇, 通过聚乙酸乙烯酯的皂化反应制成, 皂化度为至少 60%。

10. 根据权利要求 9 的乳液, 其中皂化度为 80 - 95%。

11. 根据权利要求 1 的乳液, 其中分散体系包括一种非离子表面活性剂, 该表面活性剂是一种平均分子量低于 20,000 的非离子水溶性聚合物。

12. 根据权利要求 11 的乳液, 其中非离子表面活性剂是通过环氧乙烷, 或通过环氧乙烷和环氧丙烷与脂肪醇、烷基酚、脂肪酸、多羟基化合物的脂肪酸酯、脂肪酰胺或脂肪胺的反应得到的产物, 其中环氧乙烷单元或环氧乙烷和环氧丙烷单元的数目可为 1 - 200。

13. 根据权利要求 12 的乳液, 其中环氧乙烷单元或环氧乙烷和环氧丙烷单元的数目可为 5 - 100。

14. 根据权利要求 13 的乳液, 其中环氧乙烷单元或环氧乙烷和环氧丙烷单元的数目可为 8 - 40。

15. 根据权利要求 1 的乳液, 其中与乳液组分相比以 0.1 - 6% 重量的量存在附加的缓冲剂。

16. 根据权利要求 15 的乳液, 其中缓冲剂是乙酸 AcOH/NaOH 或 AcOH/KOH , 其重量比为 8: 2 - 2: 8, pH 值为 4 - 5; $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaOH}$ 或 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KOH}$, 其比例为 8: 2 - 2: 8, pH 值为 4 - 8; 或柠檬酸/ NaOH 或柠檬酸/ KOH , 其比例相同, pH 为 4 - 6, 或 $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Borax}$, 其比例为 8: 2 - 2: 8, pH 为 5.8 - 9.2, 或 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, 其比例为 8: 2 - 2: 8, pH 为 8 - 11, 或这些缓冲剂的混合物。

17. 根据权利要求 1 的乳液，其中与乳液组分相比以 0.1 - 1% 重量的量存在附加的增稠剂。

18. 根据权利要求 1 的乳液，其中与乳液组分相比以 1 - 10% 重量的量存在附加的抗冻剂。

19. 一种制备权利要求 1 所述含水乳液的方法，其中将聚合物溶于农药，根据需要可进行加热，用含有纯水、阴离子或非离子分散剂和/或非离子表面活性剂和选择性地含有缓冲盐的水溶液乳化此溶液。

20. 一种预防或抵抗害虫对植物或动物侵染，和调节植物生长的方法，该方法包括用纯水稀释一定量的权利要求 1 所述的乳油并施于植物、树木、动物或所需场所。

21. 一种含水喷雾乳液，它含有 0.01 - 1% 重量的权利要求 1 所述的含水乳油。

说明书

储存稳定性农药含水乳液

本发明涉及农药含水乳液，所述乳液的制备方法和使用所述乳液杀灭害虫或作为植物生长调节剂的方法。

US4,818,536 和 4,828,835 描述了不含水、但可用水乳化的液体或固体农用化学药品浓缩物，其中分别有或无水不混溶性有机溶剂，并包含一种聚合物。聚合物的作用是在农用化学药品喷洒分散后起蓄留作用，控制药品的释放。浓乳液可稀释成含水乳液，但含水乳液的储存稳定性只有数小时。

适用于制备喷洒液的浓缩杀虫剂组合物例如可见 EP369 613。所述组合物是不含水的，含有一种活性物质，一种聚合物和载体溶剂，后者的量是主要的。

含水的农药浓缩物其储存稳定性很有限。从实际角度出发，非常需要储存稳定性高的不含有机溶剂或有机溶剂的量仅用于溶解晶体农药和含水浓缩物，该浓缩物可易于用纯水稀释，形成稳定的适于施用的稀乳液。所需的是储存稳定期至少为两年的含水浓乳液。

因此，本发明的目的是提供一种储存稳定性高的含水浓乳液，提

供一种更适于环境的制剂和降低易燃性或对哺乳动物毒害的危险。

业已发现,可以制备具有改善的储存稳定性的含高浓度农药的含水乳液。乳液的高稳定性是通过在农药中溶解一种聚合物,并使用高剪切混合器将混合物转化成细颗粒乳液来实现的。令人惊奇的是,经时间检验,既没有出现颗粒尺寸的增大,也没有出现乳液成分的相分离。此外,由于乳液自身稀释后颗粒尺寸基本保持不变,这还在很大程度上便利了使用。

本发明的另一个目的是提供一种含水乳液,含有由疏水农药或农药混合物液体或溶于疏水溶剂的溶液构成的有机相,和含表面活性剂和/或分散剂的水相,其特征在于:

a)乳液是含水浓缩液的形式;

b)存在一种或多种在有机相中比在水相中更易于溶解的乳化稳定量的聚合物。

农药或农药混合物室温下为液体或可通过加热进行液化,且在水中基本不溶。如果聚合物在农药中不溶,可附加使用疏水溶剂如脂族或芳族烃或卤化烃,一些实例有二甲基、环己烷、环己酮和甘油三乙酸酯。

术语“农药”包括除草剂、杀虫剂、杀螨剂、杀线虫剂、杀寄生虫剂和杀真菌剂。乳液中农药所属的化合物类型实例包括脲、三嗪、三唑、氨基甲酸酯、磷酸酯、二硝基苯胺、吗啉、酰基丙氨酸、拟除虫菊酯、二苯乙醇酸酯、二苯醚和多环卤化烃类。

适用于根据本发明制备乳液的农药具体实例（用其通用名）如下（农药手册，第9版，British Crop Protection Council）：

脲类

醚苯黄隆，绿秀隆，枯草隆，绿麦隆，伏草隆，噻氟隆。

卤代乙酰苯胺类

异丙甲草胺（2-氯-6'-乙基-N-（2-甲氧基-1-甲基乙基）乙酰甲苯胺，丙草胺，二甲草胺，甲草胺，毒草胺，三甲环草胺。

三嗪类

莠去津，扑灭津，特丁津，莠灭净，叠氮净，灭蝇胺。

三唑衍生物

丙环唑（（±）-1-〔2-（2，4-二氯苯基）-4-丙基-1，3-二氧戊环-2-基甲基〕-1H-1，2，4-三唑），乙环唑，1-〔2-（2，4-二氯苯基-戊-1-基）-1H-1，2，4-三唑，三唑酮，噁醚唑，戊菌唑（1-（2，4-二氯-β-丙基苯乙基）-1H-1，2，4-三唑）。

氨基甲酸酯类

二氧威，乙硫苯威，吡线威，涕灭威，苯菌灵，2-叔丁基苯基甲基-氨基甲酸酯。

磷酸酯类

二嗪磷（0，0-二乙基0-2-异丙基-6-甲基嘧啶-4-基

硫代磷酸酯，杀扑磷，氯唑磷（0-5-氯-1-异丙基-1H-1, 2, 4-三唑-3-基0, 0-二乙基硫代磷酸酯），吡草磷，莎稗磷，保棉磷，异丙胺磷，对硫磷，马拉硫磷，内吸磷，虫胺磷，倍硫磷，杀螟硫磷，皮蝇磷，毒虫畏（2-氯-1-（2, 4-二氯苯基）乙烯基二乙基磷酸酯），丙溴磷（0-4-溴-2-氯苯基0-乙基S-丙基硫代磷酸酯），甲基吡啶磷，虫螨畏。

二硝基苯胺类

二甲戊乐灵，异丙乐灵，双丁乐灵，氯乙氟灵，环丙氟灵。

酰基丙氨酸类

甲霜灵，氟霜灵（Fluralaxyl），新燕灵，麦草伏。

拟除虫菊酯类

氯菊酯，氯氟菊酯（（RS）- α -氯基-3-苯氧基苄基（IRS）-顺式-反式-3-（2, 2-二氯乙基）-1, 1-二甲基-环丙烷羧酸酯），氟胺氯菊酯，苄呋菊酯，氟戊菊酯，胺菊酯，环虫菊酯（Cyhalotrin）。

二苯乙醇酸酯类

溴螨酯，乙酯杀螨醇，丙酯杀螨醇。

二苯醚类

顺式，反式-（ $\pm$ ）-2-乙基-5-（4-苯氧基-苯氧甲基）-1, 3-二氧戊环。

脞类

啉斑脒 (2', 4' - 二氯 - 2 - (3 - 吡啶基) 乙酰苯 O - 甲脒。

其它

烯虫酯, 氟苯吗啉 (Flupropimorph), 十三吗啉, 溴苯腈, 噁草酮, 乙噻吩磺酸酯, 三氯杀螨醇, 苯锈啉 ((RS) - 1 - [3 - (4 - 叔丁基苯基) - 2 - 甲基丙基] 哌啶), 丁基吗啉, 双氧威。

优选的农药是 O, O - 二乙基 O - 2 - 异丙基 - 6 - 甲基嘧啶 - 4 - 基硫代磷酸酯, 2 - 氯 - 6' - 乙基 - N - (2 - 甲氧基 - 1 - 甲基乙基) - N - 乙酰甲苯胺, O - 5 - 氯 - 1 - 异丙基 - 1H - 1, 2, 4 - 三唑 - 3 - 基 O, O - 二乙基硫代磷酸酯, 2', 4' - 二氯 - 2 - (3 - 吡啶基) 乙酰基 O - 甲脒和顺式, 反式 - (±) - 2 - 乙基 - 5 - (4 - 苯氧基 - 苯氧甲基) - 1, 3 - 二氧戊环。

适用于实施本发明的聚合物是那些基本不溶于水、对水解基本上稳定、且溶于农药或农药混合物或溶于疏水溶剂中至少一种农药的溶液, 从而增加其粘度。由粘度或光散射测定的聚合物的分子量为 10,000 至 1,000,000 道尔顿, 最好为 30,000 至 300,000 道尔顿。

适宜的聚合物可从下列聚合物、共聚物或其混合物中选择。

1. 单烯烃和二烯烃聚合物,例如聚丙烯、聚异丁烯、聚丁—1—烯、聚甲基戊—1—烯、聚异戊二烯或聚丁二烯,以及环烯烃聚合物,例如环丙烯或降冰片烯聚合物,聚乙烯(可以是非交联的或交联的),例如高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)和线性低密度聚乙烯(LLDPE)。

2. 上述 1 所述聚合物的混合物,例如聚丙烯和聚异丁烯的混合物、聚丙烯与聚乙烯的混合物(如 PP/HDPE, PP/LDPE)以及不同类型的聚乙烯混合物(如 LDPE/ADPE)。

3. 单烯烃和二烯烃相互的共聚物或与其它乙烯基单体的共聚物,例如乙烯/丙烯共聚物,线性低密度聚乙烯(LLDPE)及其混合物与低密度聚乙烯(LDPE)共聚物、丙烯/丁—1—烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基戊烯共聚物、乙烯/庚烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、丙烯/丁二烯共聚物、异丁烯/异戊二烯共聚物、乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯或乙烯/丙烯酸共聚物及其盐(离子交联聚合物),以及乙烯与丙烯和二烯如己二烯、二环戊二烯或乙二烯降冰片烯的三元共聚物,以及上述共聚物彼此间的混合物和与上述 1 聚合物的混合物,例如聚丙烯/乙烯—丙烯共聚物、LDPE/EVA、LDPE/EAA、LLDPE/EVA 和 LLDPE/EAA。

3a. 烃树脂(例如 C_5-C_9),包括其卤化改性物。

4. 聚苯乙烯,聚(对甲基苯乙烯),聚(α -甲基苯乙烯)。

5. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯与二烯或丙烯酸衍生物的共聚物, 例如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷基酯、苯乙烯/马来酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯; 得自苯乙烯共聚物和另一种聚合物如聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三元共聚物的高冲击强度混合物; 苯乙烯的嵌段共聚物, 例如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

6. 苯乙烯或 α -甲基苯乙烯接枝共聚物, 例如苯乙烯接枝的聚丁二烯、苯乙烯接枝的聚丁二烯/苯乙烯或聚丁二烯/丙烯腈、苯乙烯和丙烯腈(或甲基丙烯腈)接枝的聚丁二烯; 苯乙烯和马来酸酐或马来酰亚胺接枝的聚丁二烯; 苯乙烯、丙烯腈和马来酸酐或马来酰亚胺接枝的聚丁二烯; 苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯接枝的聚丁二烯, 苯乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯接枝的聚丁二烯, 苯乙烯和丙烯腈接枝的乙烯/丙烯/二烯三元共聚物、苯乙烯和丙烯腈接枝的聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯, 苯乙烯和丙烯腈接枝的丙烯酸酯/丁二烯共聚物, 以及与上述 5 所示的共聚物的混合物, 例如已知的共聚物混合物 ABS、MBS、ASA 或 AES 聚合物。

7. 卤化聚合物, 例如氯丁橡胶、氯化橡胶、氯化或氯磺化聚乙烯、乙烯和氯化乙烯共聚物、表氯醇单聚物和共聚物, 特别是卤化乙烯化合物的聚合物, 例如聚氯乙烯、聚氯亚乙烯、聚氟乙烯、聚氟亚乙烯及其共聚物, 例如氯乙烯/氯亚乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或氯

亚乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

8. 自 α, β -不饱和酸及其衍生物衍生的聚合物, 例如聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酰胺和聚丙烯腈。

9. 上述 8 中的单体相互的共聚物或这些单体与其它不饱和单体的共聚物, 例如丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷氧烷基酯共聚物或丙烯腈/卤乙烯共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三元共聚物。

10. 自不饱和醇和胺或其酰基衍生物或缩醛衍生的聚合物, 例如聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚马来酸乙烯酯、聚丁酸乙烯酯、聚邻苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基密胺, 以及它们与上述 1 的烯烃单体的共聚物。

11. 环醚的均聚物和共聚物, 例如聚亚烷基二醇、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或与其与二缩水甘油醚的共聚物。

12. 聚缩醛, 例如聚氧化亚甲基和含有环氧乙烷作为共用单体的聚氧化亚甲基, 用热塑性聚氨酯、丙烯酸酯或 *MBS* 改性的聚缩醛。

13. 聚氧化苯和 硫化苯。

14. 自一端有终端羟基、另一端带有脂族或芳族聚异氰酸酯的聚醚、聚酯或聚丁二烯衍生的聚氨酯。

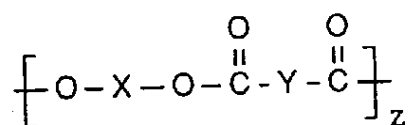
15. 自二胺和二羧酸和/或自氨基酸或相应的内酰胺衍生的聚酰胺和共聚酰胺, 例如聚酰胺 4、聚酰胺 6、聚酰胺 6/6、6/10、6/9、6/12 和 4/6、聚酰胺 11、聚酰胺 12、缩合间二甲苯、二胺和己二酸获得

的芳族聚酰胺,由六亚甲基二胺和异苯二酸和/或对苯二酸在有或无弹性体作改性剂下制备的聚酰胺,例如聚-2,4,4-三甲基六亚甲基对苯二酰胺或聚间亚苯基异苯二酰胺,上述聚酰胺与聚烯烃、烯烃共聚物、离聚物或化学结合或接枝的弹性体的嵌段共聚物,或与聚醚例如聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇的共聚物,以及用 EPDM 或 ABS 改性的聚酰胺或共聚酰胺和在加工过程中缩合 (RIM 聚酰胺系统) 的聚酰胺。

16. 聚脲、聚酰亚胺和聚酰胺/酰亚胺以及聚苯并咪唑。

17. 自二羧酸和二醇和/或自羟基羧酸或相应的内酯衍生的聚酯,例如聚亚乙基对苯二酸酯、聚亚丁基对苯二酸酯、聚-1,4-二羟基甲基环己烷对苯二酸酯、聚羟基苯甲酸酯以及由羟基封端的聚酯衍生的嵌段共聚醚酯和用聚碳酸酯或 MBS 改性的聚酯。

17a 自脂族二羧酸和二醇和/或低聚醚衍生的如下通式的聚酯及其共聚物:



其中 $\text{X} = -(\text{CH}_2)_n$, $n = 2-12$ 或

$\text{X} = [-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-]_r$, $n = 2-4$, $r = 2-10$,

$\text{Y} = -(\text{CH}_2)_m-$, $m = 0-12$,

$\text{Z} = 5-100$ 。

18. 聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

19. 聚砒、聚醚砒和聚醚酮。

20. 二缩水甘油化合物，包括二缩水甘油醚和二醇的聚醚，例如双酚 A 二缩水甘油醚和双酚 A 的聚醚。

21. 天然聚合物如橡胶，和天然聚合物的化学改性的同系衍生物，例如乙酸纤维素、丙酸纤维素和丁酸纤维素，或纤维素醚，如甲基纤维素(取代度 >2.5)，以及松香及其衍生物。

22. 上述聚合物的混合物，例如 *PP/EPDM*，聚酰胺 6/*EPDM* 或 *ABS*，*PVC/EVA*，*PVS/ABS*，*PVC/MBS*，*PC/ABS*，*PBTP/ABS*，*PC/ASA*，*PC/PBT*，*PVC/CPE*，*PVC/丙烯酸酯*，*POM/热塑性 PUR*，*PC/热塑性 PUR*，*POM/丙烯酸酯*、*POM/MBS*，*PPE/HIPS*，*PPE/PA6*，6 和共聚物，*PA/HDPE*，*PA/PP*，*PA/PPO*。

实施本发明所优选的市售聚合物的具体实例包括 *COETHYLENE® SB0425* 和 *COETHYLENE®SL* (聚苯乙烯类)；*HOSTAFLEX®CM13* (聚氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物)，*ESTERGUM®8D* 和 *10D* (松香甘油酯)；*HOSTALITH®3067* (聚氯乙烯)；*HOSTYREN®2000*，*5000* 和 *7000* (聚苯乙烯类)；固体丙烯酸树脂 *PLEXIGUM®N80* (聚丙烯酸乙酯) 和 *M825* (聚甲基丙烯酸甲酯)；聚乙酸乙烯酯共聚物 *MOWILITH®20* 和 *50*，分子量分别为 35,000 和 260,000；松香衍生物 *NEOLYN®20* 和 *35D*；聚四氢呋喃类；聚乙烯吡咯烷酮—乙酸乙烯酯共聚物，例如 *LUVISKOL®28E*，*37E* 和 *55E*。

聚合物相对于农药的浓度较好是 1—30% (重量)，更好是 1—

10%(重量)。

本发明乳液的其它成分可包括乳化剂如阴离子和/或非离子分散剂和表面活性剂,以及缓冲剂,例如见 US4,938,797。

适宜的阴离子分散剂一般为低聚物和聚合物,以及缩聚物,其含有足够数目的阴离子基团以确保其水溶性。适宜阴离子基团的实例为磺基或羧基;但含有羧基的聚合物只能在较高的 pH 范围,优选在高于 5 的 pH 下使用。每一聚合物分子中的阴离子基团通常是分子结构中单体数的至少 60%。含有磺基的低聚物和共聚物可通过使含有磺基的单体聚合或者通过使适宜的低聚物或聚合物磺化来制备。含有羧基的聚合物可通过使聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯皂化而得到,在这种情况下皂化度必须为至少 60%。特别适宜的阴离子分散剂为芳磺酸与甲醛的磺化聚合物和缩合物。这类阴离子分散剂的典型实例为:

A. 聚苯乙烯磺酸的盐,特别是碱金属、碱土金属和铵盐,及有机胺的盐,可通过聚合苯乙烯磺酸或其盐或通过磺化聚苯乙烯,随后用适宜的碱进行中和而得到,在后一种情况下,皂化度必须为至少 60%。

B. 聚乙烯磺酸的盐,特别是碱金属、碱土金属和铵盐,及有机胺盐,可通过聚合乙烯磺酸或其盐而得到。

C. 萘磺酸,优选萘-2-磺酸与甲醛的缩合物的盐,特别是碱金属、碱土金属和铵盐,及其与有机胺的盐,可通过萘的皂化、所得萘

磺酸与甲醛的缩合,和用适宜的碱进行中和而得到。这些化合物的分子量范围为大约 500—6000。

1. D. 萘磺酸与苯酚磺酸和甲醛的缩合物的盐,特别是碱金属、碱土金属和铵盐,及其与有机胺的盐。这些产物是平均分子量为 6000—8000 的含磺基聚合物,其中单体萘和苯酚部分通过亚甲基、部分通过磺基彼此相连。

E. 木素磺酸的盐,特别是钠、钾、镁、钙或铵盐。

优选的阴离子分散剂是聚苯乙烯磺酸的盐(类型 A),萘磺酸与甲醛的缩合物的盐(类型 C),特别是,萘磺酸与苯酚磺酸和甲醛的缩合物的盐(类型 D)。

类型 D 的萘磺酸与苯酚磺酸和甲醛的缩合物的盐是特别优选的阴离子分散剂,可通过在 120—130℃下,先用浓硫酸和/或发烟硫酸使萘转变为萘磺酸,然后将苯酚加入到反应混合物中,先在 120—130℃下进一步反应,再在 150—170℃下真空除去反应中的水,在冷却至 90—100℃之后使反应产物与甲醛缩合,然后中和反应混合物至 pH6—7,蒸发至干,使残余物成粒,得到颗粒状的水溶性阴离子分散剂(以下称为“分散剂 A”),其平均分子量为 6000—8000。

在以上规定的条件下使萘磺化主要得到萘-2-磺酸,还有少量萘二磺酸。加入苯酚后,苯酚也被磺化。但在此过程中,特别是随后加热到 150—170℃时,除形成苯酚磺酸外,也形成大量的砒如 4,4'-二羟基二苯基砒和 4-羟基苯基萘基砒。因此在随后与甲醛的

缩合反应中形成其单体萘和苯酚部分通过亚甲基、部分通过磺基相连的聚合物。在分散剂 A 的制备中,萘、苯酚、硫酸、甲醛和碱可以 1: 0.5—1: 2—2.5: 0.4—0.8: 2—3 的摩尔比使用。萘: 苯酚: 硫酸: 甲醛: 碱的摩尔比一般为 1: 0.7: 2: 0.5: 2。最好用氢氧化钠作为碱。硫酸最好由浓硫酸与发烟硫酸的混合物所组成,发烟硫酸中的游离 SO_3 量至少与浓硫酸中的水量相等,以便当使浓硫酸与发烟硫酸混合时形成至少 100% 硫酸。甲醛便于以水溶液形式使用,例如 37% 的水溶液。在 10—50 毫巴的压力下有利于蒸馏分离反应中的水。

本发明的浓缩物的水相也可含有乳液粘度调节剂。

适宜的乳液粘度调节剂和非离子分散剂一般为水溶性聚合物,其分子量通常在 10,000—2,000,000 范围内,乳液液滴(或颗粒)的平均直径可受所用的各聚合物的分子量影响。低分子量水溶性聚合物的使用致使乳液的粘度较低,因此,形成较大的液滴,而高分子水溶性聚合物的使用导致乳液的粘度较高,因而形成直径较小的液滴。适宜的水溶性聚合物的实例为:聚乙烯醇、聚乙烯甲醚、聚乙烯吡咯烷酮、烷基化聚乙烯吡咯烷酮、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、甲基纤维素(取代度:1.5—2)、羟乙基甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、聚(2—羟乙基)甲基丙烯酸酯、聚[2—(2—羟乙氧基)乙基]甲基丙烯酸酯、聚环氧乙烷(聚氧乙烯)和聚烯丙基醇(聚缩水甘油)。

优选的非离子分散剂是聚乙烯醇。特别优选的是粘度为 4—

60mPa. s(在4%水溶液中于20℃测得)的聚乙烯醇,聚乙烯醇是通过聚乙酸乙烯酯的皂化反应制得的,皂化度为至少60%,但优选80—95%。其适宜的产物是以注册商标MOWIOL®市售的产品。

适宜的非离子表面活性剂一般为平均分子量低于20,000的非离子水溶性聚合物。特别适宜的非离子表面活性剂是可通过环氧乙烷与脂肪醇、烷基酚、脂肪酸、多羟基化合物的脂肪酸酯、脂肪酰胺和脂肪胺反应,或通过环氧乙烷和环氧丙烷与上述化合物的组合反应而得到的产物,其中环氧乙烷和环氧丙烷单元的数目可在宽范围内变化。一般来说,环氧乙烷单位或环氧乙烷和环氧丙烷单元的数目为1—200,优选5—100,最好是8—40。

适宜的非离子表面活性剂包括:

烷基聚乙二醇醚,可以下列注册商标购得:BRU®(Atlas Chemical),ETHYLAN®CD和ETHYLAN®D(Diamond Shamrock),GENAPOL®C,GENAPOL®O和GENAPOL®S(Hoechst AG);

烷基酚聚乙二醇醚,例如可以下列注册商标得到;Antarox(GAT),TRITON®X(Röhm and Haas Co.),ATLOX®4991(ICI),ARKOPAL®N(American Hoechst)和ETHYLAN®(Lankro Chem Ltd);

α -苯乙基酚聚乙二醇醚,命名为乙氧基化苯乙烯基酚,例如可以DISTY®125(Geronazzo)和SOPROPHOR®CY18(Rhone

Poulenc S. A) 得到;

脂肪酸(聚乙氧乙基)酯,例如可以注册商标 **NONISOL[®]**(Ciba-Geigy) 或 **MRY[®]**(ICI) 得到;

脱水山梨醇聚乙二醇醚脂肪酸酯,也称作聚山梨酸酯,例如可以注册商标 **TWEEN[®]**(ICI) 购得;

三甘油聚乙二醇醚,例如乙氧基化蓖麻油,可以注册商标 **EMULSOGEN[®]**(Hoechst AG) 购得;

脂肪酸聚乙氧基乙酰胺,例如可以注册商标 **AMIDOX[®]**(Stephan Chemical Co.) 和 **ETHOMID[®]**(Armak Co.) 得到;

N-聚乙氧基乙胺,例如以注册商标 **GENAM IN[®]**(Hoechst AG) 得到;

N, N, N', N'-四(聚乙氧聚丙氧乙基)乙二胺,可以注册商标 **TERRONIL[®]** 和 **TETRONIC[®]**(BASF Wyandotte Corp) 得到;

烷基聚乙二醇/聚丙二醇醚,例如聚环氧乙烷/聚环氧丙烷嵌段聚合物,可以注册商标 **PLURONIC[®]**(BASF Wyandotte Corp.) 购得。

优选的非离子表面活性剂是环氧乙烷/环氧丙烷嵌段聚合物 (**PLURONICS[®]**), N, N, N', N'-四(聚乙氧聚丙氧乙基)乙二胺 (**TETRONICS[®]**), 含有 10—20 个环氧乙烷单元的壬基酚聚乙二醇醚,由脂肪醇衍生的烷基聚乙二醇醚 (**GENAPOL[®]**) 和由脂肪胺衍生的 N-聚乙氧基乙胺 (**GENAMIN[®]**)。特别优选的非离子表面

活性剂是环氧乙烷/环氧丙烷嵌段聚合物(PLURONICS®)。

包括分散剂和/或表面活性剂的分散体系与乳液成分相比以 0.1—5%。优选 0.3—3% (重量) 的量存在。

浓缩含水乳液也可包含增稠剂, 例如黄原胶。

在浓缩含水乳液中包括防冻剂如 1, 2-丙二醇、甘油、乙二醇或降低冰点的盐可能是有利的。

缓冲剂可存在于本发明的乳液中, 与乳液成分相比其含量为 0.1—6%, 优选 0.1—3% (重量)。适宜的缓冲剂为乙酸(AcOH)/ NaOH 或 AcOH/KOH (其重量比为 8 : 2—2 : 8, $\text{pH}4-5$), $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaOH}$ 或 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KOH}$ (其重量比为 8 : 2—2 : 8, $\text{pH}4-8$), 和柠檬酸/ NaOH 或柠檬酸/ KOH (比例相同, $\text{pH}4-6$), 或 $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Borax}$ (比例为 8 : 2—2 : 8, $\text{pH}5.8-9.2$), 或 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (比例为 2 : 8—8 : 2, $\text{pH}8-11$)。这些缓冲剂的混合物也是适用的。

因此, 本发明的目的是提供一种含水乳液, 包括 1—70% (w/w), 优选 5—60%, 更优选 10—60% 的农药或农药混合物, 0.1—2% (w/w), 优选 1—10% 的聚合物或聚合物混合物 (其在有机相中比在水相中更易溶解), 0.1—5% (w/w) 的表面活性剂和/或分散剂, 0—1% (w/w) 的增稠剂, 0—30% (w/w) 的疏水性溶剂, 0—6% (w/w) 的缓冲剂和 0—10% (w/w) 的防冻剂。

本发明的另一个目的是提供一种制备如本文所述的含水乳液的方法, 其中使聚合物溶于农药中, 必要时可通过加热进行溶解, 用含

有纯水、阴离子或非离子乳化剂和/或分散剂、非离子表面活性剂以及选择性地含有缓冲盐的水溶液乳化此溶液。

聚合物溶于农药或农药混合物的程度可通过测粘度来确定。如果粘度大大高于农药本身的粘度,则可得出聚合物已溶解的结论。为了使之流动性更好加热农药可能是必要的。

可在 10,000—20,000rpm 的搅拌速度下,用例如 YSTRAL® T20 乳化器乳化溶液。

所得溶液的粘度可用例如具有转子 2 和 3 的 BROOKFIELD® 粘度计在 30rpm 下测定。

粒径(直径)以及粒子大小的分布可用例如 CILAS 715 颗粒测定仪 715 进行测定。半颗粒直径(MPD)为 0.5—12 μ m 较好,0.5—5 μ m 更好,0.5—4 μ m 最好。通常,形成本发明乳液的颗粒,其粒径大于 12 μ m 的少于 3%,优选<2%,最好<1%。

将农药或农药混合物与安全剂混合可能是有利的。

乳液在应用之前可以任意比例与水混合。优选的浓度为 50—750g/l 水,更优选的是 300—720g/l。浓度为 500—720g/l 的高强度制剂易于用更多的水相稀释成低强度的制剂(即,浓度为 10—400g/l),但粒径无变化。

本发明的再一个方面包括一种通过用纯水稀释一定量的乳油并施用于植物、树木、动物或所需场所预防或抵抗害虫对植物或动物的侵染,和调节植物生长的方法。

可将乳液方便地贮存于容器中，在应用之前从容器中倒出或加水倒入容器中。

在此所述的乳液的优点如下：

- a) 它们几乎不含或完全不含有机溶剂；
- b) 它们的贮存稳定性超过两年；
- c) 因制备应用混合物是用水进行稀释，所以使用者只需进行简单的处理；
- d) 在贮存期间或在稀释时粒径的变化可忽略不计。

此外，小量或没有有机溶剂降低了易燃性并减少了动物中毒的危险，提供了一种在环境保护方面更有吸引力的输送系统。

在下列用于详细说明本发明的实施例中，注册商标和不是不言自明的其它名称表示下列产品：

阳离子分散剂

分散剂 A：按照实施例 1 制备的萘磺酸与苯酚磺酸和甲醛的缩合物的钠盐。

非离子分散剂

MOWIOL®18—88：粘度为 18mPa·s(于 20℃，在 4%水溶液

中测得)的聚乙烯醇通过聚乙酸乙烯酯的皂化制得

(皂化度：88%)，供应商 Hoechst AG。

ANTARON®P904：烷基化聚乙烯吡咯烷酮，供应商 GAF。

非离子表面活性剂

PLURONIC®: 式 $(EO)_x-(PO)_y-(EO)_z$ 的环氧乙烷/环氧丙烷嵌段聚合物, 分子量为大约 16,000, 环氧乙烷含量为 80%, 供应商 BASF Wyandotte Corp.

实施例 1: 分散剂 A 的制备

起始材料:

288g(2.25 摩尔) 萘,

144g(1.53 摩尔) 苯酚,

440g(4.48 摩尔) 100% 硫酸,

78.5g(0.97 摩尔) 37% 甲醛水溶液,

370g(4.4 摩尔) 48% NaOH 水溶液。

在搅拌反应器中使萘熔化并在加入硫酸后, 加热熔化物 4 小时至 120—125°C, 然后加入苯酚, 再使温度保持在 120—125°C 1 小时。随后将反应容器抽空至 15 毫巴的压力, 使温度缓慢升至 160°C 并保持此温度 3 小时, 同时蒸馏除去反应中的水。使反应混合物冷却至 105—110°C 并通过搅拌使之均化。然后小心加入 200g 冰使批量反应混合物冷却至 90°C, 同时通过不断搅拌维持混合物的均匀。然后在 90—95°C 下, 在 1 小时内加入甲醛溶液并在 95°C 下搅拌 3 小时。然后反应混合物的样品与水一起形成 5% 的清澈溶液且不再有甲醛的气味。然后通过加入 60g 冰和 60g 水使反应混合物冷却至 80°C。再加 180ml 水后, 在 80°C 下用大约 230—250ml 48% NaOH 溶液中和反应混合物。反应混合物样品的 10% 溶液的 pH 值为大约 6.5。然

后蒸发反应混合物至干并使残余物粒化,得到水溶性颗粒形式的分散剂 A 900g。

下列实施例说明聚合物提高液体农药有效成份(AI)的粘度,从而改善用这样的 AI/聚合物混合物形成的水包油型乳液的稳定性的应用。

实施例 2

2a) 在没有聚合物和没有缓冲剂的情况下的 O,O-二乙基 O-2-异丙基-6-甲基嘧啶-4-基硫代磷酸酯:借助于高剪切搅拌器在 10,000rpm 下使 161.8g O,O-二乙基 O-2-异丙基-6-甲基嘧啶-4-基硫代磷酸酯(工艺质量 92.7%;粘度 14mPa.s)在 6gMOWIOL®18-88 和 15g1,2-丙二醇于 117.2g 水的溶液中乳化 5 分钟。所得乳液的粘度为 800-900mPa.s(Brookfield, 转子 2, 30rpm)。半颗粒直径(MPD)为 2.0-2.5 μ m(CILAS 颗粒测定仪)。粒径分布表明 38%的颗粒 >12 μ m。

2b) 同 2a),但有聚合物:将 8.5gCOETHYLENE®SB0425(平均分子量 MW 为 200,000-300,000 的聚苯乙烯的粉末)溶于如上述 2a)进行乳化的 161.8g O,O-二乙基 O-2-异丙基-6-甲基嘧啶-4-基硫代磷酸酯中。所得粘度为 120-200mPa.s。进行乳化的水量降低了 8.5g。所得乳液的粘度为 800-900mPa.s,没有大于 12 μ m 的颗粒。

实施例 3

3a) 聚合物不存在: 将 2.1g 分散剂 A, 2.1g PLURONIC[®]F108, 2g 黄原胶, 0.2g 甲醛, 2.0g 磷酸(75%)和 3.8g NaOH(30%)溶于 71.7g 水中。此溶液形成连续的水相。在高剪切搅拌下(YSTRAL T20, 12,000rpm)使 128g O, O—二乙基 O—2—异丙基—6—甲基嘧啶—4—基硫代磷酸酯(95%)在水相中乳化并持续搅拌 3 分钟。

所得乳液是粗糙的, 其半颗粒直径为 $10.9\mu\text{m}$ 。粒径分布宽, $14\% > 12\mu\text{m}$ 。乳液的粘度低($80\text{mPa}\cdot\text{s}$)且在数小时至数天内呈相分离。

3b) 聚合物存在: 只用 61.6g 水如上制备水溶液。在第二只烧杯中, 将 6g COETHYLENE[®]SB0425 溶于 128g O, O—二乙基 O—2—异丙基—6—甲基嘧啶—4—基硫代磷酸酯(95%)中。如 3a 所述对合并的溶液进行乳化。

所得乳液是精细的, 其半颗粒直径为 $2-4\mu\text{m}$ 。未检测出直径 $> 12\mu\text{m}$ 的颗粒, 粘度较高, 为 $800-1600\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。在环境温度和升高的温度下乳液可稳定贮存。分别在室温(RT)和 45°C 下贮存 3 个月后发现粘度保持在 $600-1200\text{mPa}\cdot\text{s}$, 半颗粒直径为 $2-4\mu\text{m}$ 。

喷雾剂的制备

3a) 的乳液稀释后不能形成可喷雾的液体, 即使在制备后立刻稀释也不行。3b) 的乳液无论是在 CIPACA、还是在 CIPACD 水中(标准水的质量如 CIPAC 手册中所述)都显示出稳定的乳化。1 小时后, 只能观察到痕量的沉淀, 即使在 24 小时后也能容易地获得重新悬浮

性。

3c) 在一只烧杯中, 将 8g **PLURONIC F-108**, 1.6g 黄原胶和 1.6g 甲醛溶于 380g 去离子水中。在第二只烧杯中, 在 70℃ 下, 将 19g **COETHYLENE® SB0425** 溶于 336.8g 工业用 O,O-二乙基 O-2-异丙基-6-甲基嘧啶-4-基硫代磷酸酯(95.1%) 和 41.6% 工业用 (RS)- α -氰基-3-苯氧苄基(1RS)-顺-反-3-(2,2-二氯乙烯基)-1,1-二甲基-环丙烷羧酸酯(96.1%) 的混合物中。用 **YSTRAL T20** 混合器在 14,000rpm 下将此第二混合物乳化到上述含水混合物中, 历时 5 分钟, 得到 $MPD=2\mu m$ 、粘度为 700—1000mPa.s 的乳液。

实施例 4

4a) 如 2a) 所述乳化没有聚合物的下列混合物:

6.0g **MOWIOL® 18-88**

15.0g 1,2-丙二醇

159.1g O-5-氯-1-异丙基-1H-1,2,4-三唑-3-基

O,O-二乙基硫代磷酸酯, 工业用(94.3%)

120.0g 水

粘度: 350mPa.s

$MPD: 2.1\mu m$

比例 $>12\mu m: 24\%$ 。

4b) 如 2b) 所述乳化含有聚合物的下列混合物:

7.5g COETHYLENE® SB0425

159.1g O-5-氯-1-异丙基-1H-1,2,4-三唑-3-

基 O,O-二乙基硫代磷酸酯(工业级)

(以上两种成分的混合物具有 140—240mPa.s 的粘度。)

6.0g MOWIOL® 18-88

15.0g 1,2-丙二醇

112.5g 水

粘度: 490mPa.s

MPD: 2.2μm

比例 > 6μm: 0%

贮存稳定性

4a) 的样品分别在 -10°C/室温/35°C 下贮存 3 个月 after 出现强烈的沉降, 同时形成一清澈的顶层。在同样贮存条件下对 4b) 的样品进行观察未见沉降和清澈层的形成。

实施例 5

用 YSTRAL T20 乳化器在 10,000rpm 下乳化含有聚合物的下列混合物 5 分钟:

6.4g COETHYLENE® SB 0425

128.0g O-5-氯-1-异丙基-1H-1,2,4-三唑-3-基

O,O-二乙基硫代磷酸酯, 工业级 (93.7%)

2.0g MOWIOL® 18-88

63.6g 水

MPD: 1—2 μ m

比例 $>12\mu\text{m}; <1\%$

实施例 6

用 YSTRAL T20 乳化器在 10,000rpm 下乳化含有聚合物的下列混合物 5 分钟:

0.9g COETHYLENE[®] SB 0425

17.1g O—5—氯—1—异丙基—1H—1,2,4—三唑—3—基

O,O—二乙基硫代磷酸酯,工业级(93.7%)

29.0g MOWIOL[®] 18—88

15.0g 1,2—丙二醇

250.0g 水

MPD: 1—2 μ m

比例 $>12\mu\text{m}; <2\%$

粘度: 300—400mPa. s。

实施例 7

用 YSTRAL T20 乳化器在 10,000rpm 下乳化含有聚合物的下列混合物 5 分钟:

8.8g COETHYLENE[®] SB 0425

166.7g O—5—氯—1—异丙基—1H—1,2,4—三唑—3—基

O,O—二乙基硫代磷酸酯,工业级(93.7%)

(以上两种成分的混合物具有 380mPa. s 的粘度。)

6. 0g MOWIOL®18—88

15. 0g 1,2—丙二醇

103. 5g 水

MPD: 1. 5—2. 5 μ m

比例>12 μ m:<1%

粘度: 1000—1400mPa. s。

实施例 8

用 YSTRAL T20 乳化器在 10,000rpm 下乳化含有聚合物的下列混合物 5 分钟:

5. 4g COETHYLENE®SB 0425

107. 4g 2—氯—1—(2,4—二氯苯基)乙烯基二乙基磷酸酯

(工业级 93. 1%)

(以上两种成分的混合物具有 600mpa. s 的粘度。)

65. 6g 乙酸盐缓冲液(10%)(AcOH/NaOAc 2 : 8)

3. 0g MOWIOL®18—88

10. 0g 1,2—丙二醇

31. 6g 水

MPD: 1. 5—2. 5 μ m

比例>12 μ m:<2%

粘度: 80—300mPa. s。

实施例 9

无聚合物存在:将 2.0g MOWIOL® 18-88 和 10.0g 1,2-丙二醇溶于 61.2g 水中。在 YSTRAL T20 中以 10,000rpm 的速度用此溶液乳化 149.2g 工业级 2-氯-6'-乙基-N-(2-甲氧基-1-甲乙基)乙酰基甲苯胺(96.5%)5 分钟。MPD 为 7-8 μ m, 15-25% 的颗粒大于 12 μ m。此乳液的初始粘度为 2,500-3,000mPa.s, 但很快降至 1000-15000mPa.s。

9b) 聚合物存在:将 2.0g MOWIOL® 18-88 和 10.0g 1,2-丙二醇溶于 56.7g 水中。在第二只烧杯中,将 4.5g COETHYLENE® SB 0425 溶于 149.2g 工业级 2-氯-6'-乙基-N-(2-甲氧基-1-甲乙基)乙酰基甲苯胺(95.7%)中,此溶液的粘度为 300-500mPa.s。用 YSTRAL T20 在 10,000rpm 下乳化这两种溶液 5 分钟。MPD 为 1.5-2.5 μ m, 大于 12 μ m 的颗粒少于 1%。

此乳液的粘度为 300-500mPa.s 且保持恒定。

9c) 如 9b) 所述制备乳液,但用 ANTARON® P904 代替 MOWIOL® 18-88。

MPD: 1.5-2.5 μ m

比例 > 12 μ m: 少于 1%

粘度: 1200-1500mPa.s。

实施例 10

10a) 聚合物不存在:将 6.0g MOWIOL® 18-88 和 15.0g 1,2-

丙二醇溶于 124.4g 水中。借助于高剪切混合器(YSTRAL T20)在 10,000rpm 下乳化 154.6g 2-氯-6'-乙基-N-(2-甲氧基-1-甲乙基)乙酰基甲苯胺(97%)5 分钟。所得乳液的粘度为 300—400mPa.s。MPD 为 5.5 μ m, 在 4 周内增加到 25 μ m。3—6 个月后发生相分离。经在 5,000—15,000rpm 范围内改变搅拌速度而使剪切强度改变不能改变贮存稳定性。

10b) 聚合物不存在:如 10a) 制备乳液,但用 3g 分散剂 A 和 3g PLURONIC® F108 代替 MOWIOL® 18—88。所得乳液的粘度为 20—50mPa.s, MPD 为 9—10 μ m, 4 周之内增加到 35 μ m。3—6 个月内发生相分离。

10c) 聚合物存在(COETHYLENE® SB0425):如 10a) 制备水溶液,不同的是只用 116.3g 水。在第二只烧杯中,将 8.1g COETHYLENE® SB 0425 溶于 154.6g 2-氯-6'-乙基-N-(2-甲氧基-1-甲乙基)乙酰基甲苯胺(97%)中,得到 200—300mPa.s 的粘度。如 10a) 将这两种溶液一起乳化,观察到下列特性:

粘度:350—450mPa.s

MPD:1.5—2.0 μ m

无颗粒 >12 μ m。

在 RT 下贮存 6 个月后,MPD 和颗粒直径分布保持不变。

实施例 11

聚合物存在: **ESTERGUM[®]8D**。如 10a) 制备乳液, 但用 8.1g**ESTERGUM[®]8D** 代替 **COETHYLENE[®]SB 0425**。

MPD: 0.5—1.0 μ m。

粘度: 500—600mPa. s。

在 RT 下贮存 6 个月后, MPD、粒径分布和粘度均不改变。

实施例 12

高含量聚合物存在: 将 2.8g**MOWIOL[®]18-88** 和 7g1,2-丙二醇溶于 49g 水中。在第二只烧杯中, 将 14.5g**COETHYLENE[®]SB 0425** 溶于 72.3g 2-氯-6'-乙基-N-(2-甲氧基-1-甲乙基)乙酰基甲苯胺(96%)中。用高剪切搅拌器(**YSTRAL T20**, 15,000 rpm), 在 50℃下将两种溶液一起乳化 3 分钟。观察到下列特性:

粘度: 360mPa. s。

MPD: 2—3 μ m。

未检测出 >12 μ m 的颗粒。

实施例 13—22

在下列之一量的聚合物存在下得到具有与实施例 12 相似特性的乳液:

13) 20%**MOWILITH[®]20**

14) 20%**PLEXIGUM[®]P28**

15) 25%**ESTERGUM[®]10D**

16) 10%**PLEXIGUM[®]N80**

- 17) 10% MOWILITH[®] 50
- 18) 15% COETHYLENE[®] SL
- 19) 10% HOSTYREN[®] 5,000
- 20) 10% HOSTAFLEX[®] CM 113
- 21) 15% HOSTALITH[®] 3067
- 22) 8% PLEXIGUM[®] M825

在以上实施例 13—22 中, AI/聚合物混合物的粘度非常高。因此水包油型乳液的制备必须在升高的温度下进行以使 AI/聚合物混合物不太粘稠。也可使用较低量的聚合物。

实施例 23

23a) 将 2g 分散剂 A, 2g PLURONIC[®] F108 和 10g 1,2-丙二醇溶于 74.3g 水中。在第二只烧杯中, 将 2.2g COETHYLENE[®] SB0425 聚合物溶于 109.5g(±)—1[2-(2,4-二氯苯基)—4-丙基—1,3-二氧戊环—2-基甲基]—1H—1,2,4-三唑(工业级 91.3%)中。后一种混合物在大约 50℃ 时粘度为 700—1000 mPa·s。用 YSTRAL T20 在 15,000 rpm 下在水相中乳化混合物 5 分钟。观察到下列特性:

MPD: 3—4 μm。

未检测到 >12 μm 的颗粒。

在贮存期间未观察到相分离或沉降。

23b) 在没有 COETHYLENE[®]SB0425 情况下, 如 23a) 制备乳液, 其 MPD 为 7—10 μm 且至少 25% 的颗粒大于 12 μm 。在几天内乳液的分离程度达 30%。

23c) 在一只烧杯中, 将 1.6g 分散剂 A, 1.6g PLURONIC[®]F—108, 0.2g 黄原胶, 0.2g 甲醛和 1.0g 氢氧化钠(30%)溶于 76g 去离子水中。混合物的 pH 值为 10—12。

在第二只烧杯中, 在 70℃ 下, 将 4g COETHYLENE[®]SB0425 溶于 64g(RS)—1—[3—(4—叔丁基苯基)—2—甲丙基]哌啶(工业级 96.6%)和 20g(±)—1—[2—(2,4—二氯苯基)—4—丙基—1,3—二氧戊环—2—基甲基]—1H—1,2,4—三唑(工业级 91.3%)的混合物中。用 YSTRAL T20 混合器以 14,000rpm 的速度将此第二种混合物乳化到上述含水混合物中, 历时 5 分钟, 得到 MPD=2—3 μm , 粘度为 200—400mPa.s 的乳液。

实施例 24

将 1.6g 分散剂 A 和 1.6g PLURONIC[®]F 108 溶于 83.6g 水中。在第二只烧杯中, 将 4.5g COETHYLENE[®]SB0425 聚合物溶于 84.7g 2',4'—二氯—2—(3—吡啶基)乙酰苯 O—甲肟中。用 YSTRAL T20 在 15,000rpm 下将溶液一起乳化 5 分钟。所得乳液具有 200—300mPa.s 的粘度和 2—3 μm 的 MPD。

实施例 25

将 1.0g 分散剂 A 和 1.0g PLURONIC[®]F 108 溶于 42.4g 水中。

在第二只烧杯中,将 2.6g COETHYLENE[®] SB0425 聚合物溶于 53.1g 工业级顺、反-(±)-2-乙基-5-(4-苯氧基-苯氧甲基)-1,3-二氧戊环(94.1%)中。此溶液的粘度为 400—600mPa.s。借助于高剪切混合器(YSTRAL T20)在 18,000rpm 下在水相中乳化此溶液 3 分钟。所得乳液具有 300—500mPa.s 的粘度和 1.6—2.2 μ m 的半粒径。

实施例 26

同实施例 25,但使用 1.1g COETHYLENE[®] SB0425。农药/聚合物溶液的粘度为 100—200mPa.s。所得乳液具有相似的特性,即低至中等粘度和 MPD 大约 2 μ m。

实施例 27

在一只烧杯中,将 1.6g OROTAN SN, 1.6g PLURONIC F108, 0.3g PROXEL[®] BD, 0.1g 氢氧化钠(30%)溶于 47.8g 去离子水中。在第二只烧杯中,在 70℃下,将 5g COETHYLENE[®] SB0425 溶于 100g (RS)-1-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲丙基]哌啶(工业级 96%)中,用 YSTRAL T20 混合器在 14,000rpm 下在水相中乳化此混合物 5 分钟,得到 MPD=3—5 μ m 和粘度为 1,500—2,000mPa.s 的乳液。

实施例 28

在一只烧杯中,将 1g OROTAN[®] SN (^A TAMOL SN), 1g PLURONIC[®] F-108, 5g 1,2-丙二醇和 0.2g 黄原胶溶于 32.5g 去

离子水中。在第二只烧杯中,将 1g COETHYLENE®SB0425 溶于 41.7g 三乙酸甘油酯和 20.5g1-(2,4-二氯-β-丙基苯乙基)-1H-1,2,4-三唑(工业级 97.6%)的混合物中。用 YSTRAL T20 混合器在 14,000rpm 下在水相中乳化混合物 5 分钟,得到 MPD=2μm 和粘度为 700-1,000mPa.s 的乳液。

应用实施例

田间试验

下面说明本发明制剂的效果。按实施例 3b 制得的制剂(A)与相应的乳油(13)进行对比。

在每一实施例中,控制表示蚜虫数。每种制剂的结果表明以控制百分比(%C)表示的蚜虫数。

实施例 F. 1

作物:苹果(黄苹果)

害虫:苹果蚜

gAI/hl		处理后的天数				
		<u>0</u>	<u>2</u>	<u>7</u>	<u>15</u>	<u>20</u>
A	50		74	87	75	85 %C
B	50		97	97	80	83 %C
控制:蚜虫数		620	317	314	146	269

实施例 F. 2

作物: 苹果(黄苹果)

害虫: 苹果蚜

gAI/hl		处理后的天数				
		<u>0</u>	<u>2</u>	<u>7</u>	<u>13</u>	<u>20</u>
A	50		95	100	96	86
						%C
B	50		91	94	90	89
						%C
控制: 蚜虫数		860	1260	455	485	741

实施例 F. 3

作物: 菜豆

害虫: 豆蚜

gAI/hl		处理后的天数				
		<u>0</u>	<u>2</u>	<u>6</u>	<u>13</u>	<u>20</u>
A	600		100	100	99	95
						%C
B	600		100	100	100	98
						%C
控制: 蚜虫数		920	3220	2071	2951	3750