

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
A01N 25/10



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98100475. X

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1173628C

[22] 申请日 1998. 3. 3 [21] 申请号 98100475. X

[30] 优先权

[32] 1997. 3. 3 [33] US [31] 60/038134

[71] 专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 弗雷德里克·詹姆斯·欣德勒

郭一丽 格雷戈里·C·皮尔斯

詹姆斯·艾伦·奎因

审查员 毕雯倩

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 王维玉

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 农药组合物

[57] 摘要

本发明涉及农药组合物。尤其是，本发明涉及含农药和可再分散聚合物的农药组合物，涉及控制农业害虫的方法，包括向害虫或害虫滋生施用含农药和可再分散聚合物的农药组合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 5 1. 一种固体农药组合物，包含：
(a)一种或多种农药；和
(b)一种或多种可再分散聚合物，其包括：
(1)一种或多种水不溶聚合物；和
(2)一种或多种水可溶聚合物。
- 10 2. 可再分散聚合物作为农药助剂的用途，所述可再分散聚合物包
括：
(1)一种或多种水不溶聚合物；和
(2)一种或多种水溶性聚合物。
- 15 3. 控制害虫的方法，包括向害虫，害虫滋生地或害虫的食源施用
权利要求 1 所述的固体农药组合物。
- 20 4. 权利要求 1 所述的固体农药组合物，包含：
a)5%至 90%重量的一种或多种农药；
b)5-80%重量的至少一种水不溶聚合物；和
c)1-40%重量的至少一种水溶性聚合物。
- 25 5. 权利要求 1 所述的农药组合物，其中组合物分散在水中形成小
于 40 微米的颗粒。
- 30 6. 权利要求 1 所述的组合物，其中水不溶性聚合物包含衍生自一
种或多种乙烯和乙烯酯单体，并且聚合物具有-20℃至 40℃的玻璃转变
温度。
7. 权利要求 1 所述的组合物，其中水不溶性聚合物选自一种或多
种均聚物和共聚物，其分别包括选自一种或多种丙烯酸 2-乙基己酯，
丙烯酸丁酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸甲酯和乙酸乙烯酯的聚合物单体，
其中水不溶性聚合物具有 0 至 60℃的玻璃转变温度。
- 35 8. 权利要求 7 的组合物，其中水不溶性聚合物具有 0-40℃的玻璃
转变温度。

9. 权利要求 7 的组合物，其中大于 3%的任何衍生自存在的乙酸乙烯酯的单体被水解。

5 10. 权利要求 1 的组合物，其中农药选自可湿性粉剂和可分散颗粒。

10 11. 权利要求 1 的组合物，其中农药选自代森锰，福美锌，百菌清，氢氧化铜，腈菌唑，苯氰唑，克菌丹，西维因，巴丹，呋喃丹，三氯杀螨醇，消螨普，敌稈，和乙氧氟甲草醚。

15 12. 分散在水中形成颗粒小于 40 微米的固体组合物，包含：
a)5%至 90%重量的至少一种农药；
b)5-80%重量的至少一种在乳液中制备的水不溶性高分子量聚合物；和
c)1-40%重量的至少一种水溶性聚合物，其分子量大于 2,000amu；
其中当组合物喷雾至亲水底物上时，与不含聚合物的组合物相比，其对雨水冲刷的抵抗力有提高。

20

农药组合物

5 本发明涉及农药组合物。尤其是本发明涉及含农药和再分散聚合物的农药组合物。本发明也涉及通过向害虫或害虫滋生地施用含农药和再分散聚合物的农药组合物控制害虫的方法。

10 用于控制农业害虫的组合物一般通过使用水作为液体载体喷雾含农药的组合物施用。为此，向种植者提供能溶解或分散在水中的农药组合物。这些制剂可以是液体制剂如水溶液或乳油或固体制剂如可湿性粉末或颗粒制剂。固体制剂有许多优点，在费用，贮藏和包装包括包装的处理方面超过液体制剂。

15 农药的生物效果受许多因素影响，尤其是农药在常常是植物叶表面的被处理表面的残留时间。影响残留时间的主要因素是农药抗雨水冲刷即抗冲刷能力的程度。使用液体制剂，抗冲刷能力可通过在制剂中包括各组分或向喷雾桶（桶混物）加入这些组分，所述组分在干燥过程中提供在农药和底物之间的抗水键。例如，在乳液中制备的乳化油或水不溶性聚合物用于促进液体制剂抗冲刷能力。一种广泛使用的物质是含羧酸化的合成乳汁乳液聚合物，伯脂族氧烷基醇，和水的制剂。这些物质表明促进各种农药的效果。但是，因为它是液体制剂，它不能作为一个固体农药制剂的一个组分。

20

25 固体制剂与液体制剂相比表现了不同的竞争问题。为了使固体制剂在水中容易地分散，在制剂中不能抗水添加剂。实际上，一般需要水溶性较高的分散剂以使固体制剂能在喷雾桶中分散。虽然在乳液中制备的乳化油或水不溶聚合物在液体制剂或桶混物中使用，但有关不需要分离的桶混物添加剂而促进固体制剂抗雨水冲刷问题并没有描述。这对需要干燥的固体制剂的种植者来说是不方便的和有问题的。干燥固体制剂尤其重要，因为它们比相应的液体更易贮藏，包装和运输。因此，对与固体农药制剂匹配的添加剂是非常需要的。

30

35 我们已发现可再分散聚合物可用作农药添加剂。可再分散聚合物是干燥前在与水可溶聚合物结合的乳液中制备的水不溶聚合物的固体组

合物。这些组合物一般通过喷雾干燥分离，产品为可再喷雾粉末。水溶性聚合物对水不溶聚合物的再分散是重要的。这些聚合物克服了与在固体农药制剂中作为助剂使用的乳液聚合物有关的许多问题。另外，它们对许多农药的效果有惊人的增加和抗雨水冲刷能力有促进。

5

因此，本发明提供农药组合物，包括：

(a)一种或多种农药；和

(b)一种或多种可再分散聚合物，包括：

10

(1)在乳液中制备的一种或多种水不溶聚合物；和

(2)一种或多种水可溶聚合物。

组合物可进一步含其它有助于农药在水中的分散，改变喷雾的表面张力，和促进水不溶聚合物的粘性的成分。

15

术语“农药”指消灭害虫包括昆虫，杂草，真菌和相关生物体的化学品。为此发明目的，农药可包括病毒，细菌或其它生物体，其能控制害虫并且能被发现或被修饰成稳定的颗粒。优选的农药含5至90%重量百分比的农药组合物。本发明的农药组合物可以是纯活性组分的形式，工业级活性组分，或与一种或多种农业上可接受的载体制成的活性组分。“农业上可接受的载体”指任何能用于有助于组合物中的活性组分在水中分散而不损害活性组分的效果并且其自身也没有明显的对土壤，仪器，所需作物或农业环境无明显损害的物质。优选颗粒形式的农药。最优选在直径0.1至20微米的颗粒。

20

25

术语“可再分散聚合物”指含一种或多种水不溶聚合物和一种或多种水溶性聚合物的自由流动的干燥粉末，通过干燥乳液聚合物分散液得到，其可在水中自由地再分散但当第二次干燥时，形成抗水薄膜。再分散聚合物在现有技术中是已知的。参见例如美国专利3,784,648(RE 28,780)（水不溶性合成树脂与水溶性蜜胺与含磺酸基团的甲醛的缩合物）；美国专利5,536,779(来自不饱和单体和至少一种添加的淀粉降解产物的聚合物粉末)；美国专利5,519,084(丙烯酸乳液聚合物和聚乙烯醇)；DE4,402,408(不饱和共聚物和后添加的保护胶体)；JP7,053,730(丙烯酸乳液聚合物和由苯乙烯磺酸的胶体和乳化剂制备的胶体)；EP632096(丙烯酸和乙烯乳液聚合物与氨基聚乙烯醇)；美国专利5,252,704(丙烯酸和乙烯乳液聚合物与聚乙烯吡咯烷酮)；美国专利5,225,478(烯属不饱和单体的乳液聚合物与苯酚磺酸/甲醛缩合物的水溶性金属盐)；和EP723975(苯乙烯与烷基(异丁烯酸酯共聚物与水溶性胶

30

35

体的乳化共聚物)。

5 许多可再分散聚合物是双阶段乳液聚合物,其在第二阶段时水可溶聚合物在第一阶段的小范围或核,水不溶聚合物周围形成壳或包被。这种核-壳聚合物的实例在美国专利 4,916,171 和 5,403,984 中公开。在这些实例中,水可溶聚合物是与碱中和的甲基丙烯酸共聚物。美国专利 4,876,313 中也公开了部分接枝或键合的水溶性和水不溶性聚合物的多功能化合物的使用。

10 本发明的一个实施方案提供了含农药的组合物,制备成在乳液中制备的一种或多种水不溶聚合物和如上述参考文献中公开的一种或多种水溶性聚合物的可湿性粉剂,粉剂或可分散颗粒和可再分散粉末。

15 本发明的另一种实施方案提供可湿粉剂,粉剂,或可分散颗粒的农药制剂,包含一种或多种农药和一种或多种聚合物,其中制剂通过包括下列步骤的方法制备:

a)将在水中的农药分散液与在乳液中形成的一种或多种水不溶聚合物和一种或多种水溶性聚合物混合,并且

b)干燥上述混合物。

20

本发明的另一实施方案提供含一种或多种可再分散聚合物的干燥农药助剂,其包括:

(1)在乳液中形成的一种或多种水不溶聚合物;以及

(2)一种或多种水溶性聚合物。

25

本发明的再一实施方案提供控制害虫的方法,包括向害虫,害虫滋生地点,或害虫的食物源施用农药组合物,所述组合物含:

a)一种或多种农药;和

b)可再分散聚合物,包含:

30

(1)在乳液中形成的一种或多种水不溶聚合物;以及

(2)一种或多种水溶性聚合物。

35 优选的水不溶聚合物在乳液中聚合并有 0.1 至 5 微米的乳液颗粒尺寸。为了得到性能合适的平衡体,优选的水不溶聚合物选自一种或多种均聚体和共聚体,其所含的聚体物单位分别衍生自:(1)一种或多种丙烯酸酯单体;丙烯酰胺或取代丙烯酰胺类;苯乙烯或取代苯乙烯类;

丁二烯；乙酸乙烯酯或其它乙烯基酯；乙烯基单体如氯乙烯，亚乙烯氯，N-乙烯吡咯烷酮；丙烯腈，和异丁烯腈，其中水不溶聚合物有玻璃转移温度 0 至 60 摄氏度之间，优选 0 至 40 °C 和 (2) 乙烯和乙烯酯，其中水不溶聚合物有玻璃转移温度在 -20 至 40 摄氏度之间。丙烯酸酯单体包括例如丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸 2-乙基己酯，丙烯酸癸酯，异丁烯酸甲酯，异丁烯酸丁酯，异丁烯酸羟基乙酯，和丙烯酸羟基丙酯。优选的水不溶聚合物含的单体来自丙烯酸 2-乙基癸酯，丙烯酸丁酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸甲酯，异丁烯酸甲酯。苯乙烯和乙酸乙烯酯。当水不溶性聚合物含来自乙酸乙烯酯的单体时，聚合物更优选的形式为大于 3% 的通过加入无机碱被水解的乙酸乙烯酯单体。水不溶性聚合物优选含 5-80% 重量百分比的农药组合物。

优选水溶性聚合物是非离子聚合物，其中非离子聚合物分子量大于 2,000amu 例如衍生来自一种或多种聚乙烯醇，异丁烯酸甲酯和异丁烯酸的单体组成的聚合物和共聚物。聚乙烯醇或部分水解的乙烯酯如乙酸乙酯共聚物是优选的非离子聚合物。水可溶聚合物中农药组合物优选占 1-40% 重量百分比。

本发明的组合物常常得益于所添加的表面活性剂。本领域技术人员会认识到表面活性剂常常与所施用的农药混合。我们发现在某些情况下，表面活性剂与可再分散聚合物的组合提供了超出基于单独的表面活性剂或可再分散聚合物存在下所预期的农药生物活性。对这种现象一种可能的解释是可再分散聚合物提供了农药/表面活性剂混合物对冲刷改良的抗性。可与可再分散聚合物混合的表面活性剂包括一种或多种各种非离子，阳离子和两性表面活性剂。可用的非离子表面活性剂的实施例包括聚(亚烷基)二醇醚和烷基酚，链烷醇，链烷胺，和脂肪酸与环氧乙烷，环氧丙烷或它们的混合物如乙氧化的烷基酚或乙氧化的芳基和多芳基苯酚和溶解在多醇或聚氧乙烯中的羧酸酯的缩合产物。阳离子表面活性剂包括烷基芳基磺酸盐，硫酸多聚乙二醇醚，硫代琥珀酸酯与疏水物如 2-乙基己醇的盐，磷酸化聚乙二醇醚盐，烷基肌氨酸盐，烷基羟乙磺酸盐和牛磺酸衍生物。促进可再分散聚合物粘合性的表面活性剂提供了额外的好处。最优选的是能与农药/可再分散聚合物组合物干燥混合的固体表面活性剂。这样的表面活性剂实例包括硫代琥珀酸酯二辛基钠，月桂基硫酸钠，和 N-甲基牛磺酸的脂肪酰胺。

为了进一步促进在农药施用的表面上含农药薄膜的形成，可加入一

个或多个另外的薄膜形成助剂。这种助剂包括在水和聚合物中可溶的低分子量固体。优选的薄膜形成助剂包括己内酰胺和新戊二醇。某些固体表面活性剂，如硫代琥珀酸酯二辛基钠也可作为薄膜形成助剂。

5 本发明的组合物可用各种方法制备。一种方法是机械地混合农药与可再分散聚合物，两种组分均为固体。这种混合过程可简单如物理地把两种物质混合一起，至复杂如将两种组分与一种额外的组分混合在一起并形成颗粒，其中颗粒含两种组分。另外，可再分散粉末可与分散颗粒混合形成对颗粒表面的包被。组合物也可通过混合含至少一种水不溶聚合物的农药组分的分散液水溶液与水可溶聚合物然后干燥形成固体。

10

在农药加入之前或之后也可将可再分散聚合物本身加入喷雾桶中。

15 对于某些应用，一种或多种农药可与本发明的组合物混合，因而提供额外的优点和效果，包括比单独施用农药有较少的农药施用量。当使用农药混合物，在组合物中各个组分的相对比例将依靠与要处理的作物和/或杂草有关的相对效果和每个农药所需的施用量。本领域普通技术人员可认识到农药混合物可提供优点如比单独使用一种农药有更宽的活性谱。

20

能与本发明组合物混合的农药实例为：(1)杀真菌剂如，例如， a) 二硫代氨基甲酸酯和衍生物如二甲基二硫代氨基甲酸铁盐(福美铁)，二甲基二硫化氨基甲酸锌(福美锌)，乙撑双二硫代氨基甲酸锰(代森锰)和其与锌离子的复合物(代森锌锰)，乙撑双二硫代氨基甲酸锌(代森锌)，丙烯基双二硫代氨基甲酸锌(丙森环)，甲基二硫代氨基甲酸钠(metham)，四甲基秋兰姆二硫代物(福美双)，代森锌和聚乙烯秋兰姆二硫化物(福美双)，代森锌和聚乙烯秋兰姆二硫化物的复合物， 3,5-二甲基-1,3,5-2H-四氢噻嗪-2-硫酮(棉隆)；以及这些化合物的混合物和与铜盐的混合物；

25 (b)硝基酚衍生物如二硝基-(1-甲基庚基)苯基巴豆酸酯(二硝巴豆酸酯)，2-仲丁基-4,6-二硝基苯基-3,3-二甲基丙烯酸酯(乐杀螨)，和 2-仲丁基-4,6-二硝基苯基异丙基氨基甲酸酯；(c)杂环结构如 N-三氯甲硫基四氢环己烯-1,2-二甲酰亚胺(克菌丹)， N-三氯甲硫基邻苯二甲酰亚胺(灭菌丹)，2-十七烷基咪唑乙酸酯(果缘定)， 2-辛基异噻唑酮-3,2,4-二氯-6-(邻氯苯胺基)-s-三嗪，二乙基邻苯二甲酰亚氨基硫赶磷酸酯， 4-丁基-1,2,4-三唑， 5-氨基-1-(双(二甲基氨基)膦酸基)-3-苯基-1,2,4-三唑， 5-乙氧基

30

35

-3-三氯甲基-1,2,4-噁二唑, 2,3-二氰基-1,4-二硫代蒽醌(二噻农), 1,3-二噻戊环并-(4,5-h)-噻恶啉-2-硫酮(克杀螨), 1-正丁氨基甲酸-2-苯并呋唑氨基甲酸乙酯(苯菌灵), 2-4'-(噻唑基)苯并咪唑(噻菌灵), 4-(2-氯苯基亚胍基)-3-甲基-5-异恶唑酮, 3-(3,5-二氯苯基)-5-甲基-5-乙炔基-1,3-恶唑基-2,4-二酮(乙烯菌核利); 3-(3,5-二氯苯基)-N-(1-甲基乙基)-2,4-二氧-1-咪唑烷羧酰胺(异菌胺); N-(3,5-二氯苯基)-1,2-二甲基环丙烷-1,2-二羧酰亚胺(腐霉利); β -(4-二氯苯氧基)- α -(1,1-二甲基乙基)-1''H-1,2,4-三唑-1-乙醇(triadimenol), 1-(4-氯苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-2-丁酮(三唑酮); β -(1,1'-联苯基)-4-基氧基)- α -(1,1-二甲基乙基)-1H-1,2,4-三唑-1-乙醇(双苯三唑醇); 2,3-二氯-N-(4-氟苯基)马来酰亚胺(fluoroimide); 1-(2-C2,4-二氯苯基(-4-丙基-1,3-二氧戊环-2-基甲基)-1''H-1,2,4-三唑; 吡啶-2-硫醇-1-氧化物; 8-羟基喹啉硫酸和其金属盐; 2,3-二氢-5-羰基苯胺基-6-甲基-1,4-氧硫杂环己二烯-4,4-二氧化物, 2,3-二氢-5-羰基苯胺基-6-甲基-1,4-氧硫杂环己二烯, α -(苯基)- α -(2,4-二氯苯基)-5-嘧啶基甲醇(二噻农), 顺式-N-(1,1,2,2-四氯乙基)硫代-4-环己烯-1,2-二羧酰亚胺, 3-(2-(3,5-二甲基-2-氧代环己基)-2-羟基乙基)戊二酰胺(放线菌酮), 乙酐, N-(1,1,2,2-四氯乙硫基)-3a,4,7,7-四氢苯二甲酰亚胺(敌菌丹), 5-丁基-2-乙氨基-4-羟基-6-甲嘧啶(乙嘧啶), 4-环十二烷基-2,6-二甲基吗啉乙酯(十二环吗啉), 4-(3-(4-氯苯基)-3-(3,4-二甲氧苯基丙烯酰基)吗啡(烯酰吗啡), thifluzamide, 和 6-甲基-2-氧代-1,3-二噻戊环并(4,5-b)-噻恶啉(甲基克杀螨); (d)各种卤代杀真菌剂如 3,3,5,6-四氯对苯醌(四氯对醌), 2,3-二氯-1,4-萘醌(二氢萘醌), 1,4-二氯-2,5-二甲氧苯(地茂散), 3,5,6-三氯-茴香酸(甲氧三氯苯酸), 2,4,5,6-四氯间苯二氰(TCPN), 2,6-二氯-4-硝基苯胺(氯硝铵), 2-氯-1-硝基丙烷, 多氯硝基苯如五氯硝基苯(五氯硝基苯)和四氯二氯丙酮; (e)杀真菌抗生素如灰黄霉素, 春雷霉素和链霉素; (f)铜基杀真菌剂如氢氧化铜, 氧化低铜, 王铜, 碱式碳酸铜, 对苯二甲酸酮, 环烷酸酮和波尔多液; 和(g)各种其它杀真菌剂如联苯, 砒, 正十二烷基胍乙酸酯(多果定), 三-O-乙基磷酸铝(fosetylal), N-(2,6-二甲苯基)-N-(甲氧乙酰基)丙氨酸甲酯(甲氧基)和其它碱性杀真菌剂, 乙酸苯基汞, N-乙基汞-1,2,3,6-四氢-3,6-桥亚甲基-3,4,5,6,7,7-六氯邻苯二甲酰亚胺, 苯汞基单乙醇基乳酸铵, 对二甲氨基苯磺酸钠, 甲基异硫氰酸酯, 1-硫代氰基-2,4-二硝基苯, 1-苯基硫代氨基脲, 含镍化合物, 氨基氰钙, 硫化钙, 1,2-二(3-二氧羰基-2-硫代脲基)苯(甲基托布津), 和 2-氰基-N-(乙氨基)羰基)-2-甲氧亚氨基)乙酰胺(cymoxanil); 以及酰基丙氨酸如咪霜灵酯菌胺, 甲咪酯胺、苯霜灵、和恶霜录; 氟啶胺, flumetouer, 苯基苯酰胺衍生物如在 EP578586A1 所

公开的, 氨基酸衍生物如在 EP550788A1 所公开的氨基酸衍生物, 甲氧基丙烯酸酯如(E)-2-(2-(6-(2-氰苯氧基)嘧啶-4-基氧基-3-甲氧基丙烯酸甲酯, 苯并(1,2,3)噻二唑-7-硫代羧酸 S-甲酯, 抑霉唑, 多菌灵, 腈菌唑, 苯氧唑十三吗啉; 吡啶磷; 氯苯嘧啶醇; 拌种咯, pyrimethanil, 和锡杀真菌剂; (2)除草剂, 如(a)羧酸衍生物, 包括苯甲酸和其盐; 苯氧基和苯基取代羧酸和其盐; 和三氯乙酸和其盐, (b)氨基甲酸酯衍生物, 包括 N,N-二(正丙基)硫代氨基甲酸乙酯和戊炔草胺; (c)取代脲, (d)取代三嗪; (e)二苯醚衍生物如乙氧氟苯醚和乙羧氟草醚, (f)苯胺类如敌稗, (g)氧苯氧除草剂, (h)尿嘧啶, (i)腈, 和(j)其它有机除草剂如氟硫草定和 thiazopyr ; 和(3)杀虫剂, 包括乙酰甲胺磷, 家蝇磷, 乙酯磷+家蝇磷, 涕灭威, 氧涕灭威其压剂, 丙烯除虫菊, 除害威, 顺式氯氰菊酯, 赛果, 杀虫脒, 恶诱酯, 茴香脑, 家蝇磷(azethion), 益棉磷, 保棉磷, 三唑锡, 苏云金杆菌, 杀螨醇, 恶虫威, 杀虫磺, 苯螨特, 乙酸苄酯, 苄酸苄酯, 六六六, 联苯菊酯, 乐杀螨, 保长磷, 仲丁威, 溴硫磷, 乙基溴硫磷, 溴螨酯, 合杀威, 优乐得, 畜虫威, 丁酮威, 丁酯磷, 丁酮氧威, 砷酸钙、西维因、呋喃丹, 三硫磷, 丁硫克百威, 杀螟丹, 氯丹, 开蓬, 杀虫脒、杀螨醇、杀螨酯, 敌螨丹, 毒早畏, 氯甲硫磷, 乙酯杀螨醇, chloropenozide , 丙酯杀螨醇, 氯辛硫磷, 毒死蜱, 甲基毒死蜱, 虫螨磷, 四螨嗪, 杀螨酯, 害扑威, 巴毒磷, 育畜磷, 冰晶石, 苯腈磷, 杀螟腈, 果虫磷, 氟氯氰酯, 三环锡, 氯氰菊酯, 苯醚氰菊酯, 灭蝇胺, 浸移磷, 滴滴涕, 敌敌畏, 溴氰菊酯, 内吸磷, 异吸磷, 内吸磷-O-甲基; 内吸磷-S , 亚砷吸磷, 田乐磷-O , 田乐磷-S , 氯乙亚胺磷, 地亚衣, 异氯磷, 酚线磷, 三氯杀螨醇, 百治磷, 独氏剂, 遍地克, 除虫脲, dihyolrorotenone , 甲氟磷、地麦威、乐果, 苄菊酯, 消螨酚、二硝基苯酚, 消螨通, 消螨普, 二氧威, 敌恶磷, 舞毒蛾性诱素, 乙拌磷, 对氯硫磷, 二硝甲酚, 生物烯丙菊酯, 硫丹, 因毒磷, 异种氏剂, entice , 伊比磷, 苯硫磷, 顺式氰式菊酯, 乙硫苯威, 乙硫磷, 益果, 丙线磷, 乙氧嘧啶磷, 苯胺磷, 抗螨唑, 苯丁锡, 杀螟松, 双氧威, 甲氰酯, 分螨酯, 丰索磷, 倍硫磷, 戊酸氰醚酯, 氟螨嗪, 氟氰戊菊酯, 联苯伏螨酯, 卡死克, 氟胺菊酯, 地虫磷, 线虫脒盐酸盐, 安果, 丁苯硫磷, 丁硫环磷, 呋线威, 糠菊酯, 诱杀烯混剂, 七氯, 特普, 尼索朗, 伏蚁脞, 烯虫乙酯, 丰丙磷, 氯唑磷碳氯灵, 异丙胺磷, 叶蝉散, 稻瘟灵, 异拌磷, 恶唑磷, 碘硫磷, 烯虫炔酯, 砷酸铅, 溴苯磷, 羧酸硫氰酯/丁氧硫氰醚, 林丹, 除害磷, 马拉硫磷, 叠氮甲胺磷, 灭蚜蜱, 四甲磷, 灭蚜松, 地安磷, 甲胺磷, 杀扑磷, 砷吸磷, 灭多威, 烯虫酯, 甲氧滴滴涕, methoxyfenozide , 甲基一六〇五, 甲基芬硫磷, 速五磷, 兹克威, 叶蝉

敌(MIPC), 灭蚁灵, 久效磷, 速灭威, 二溴磷, 烟碱, 九氯, 氧他乐果, 杀螨酯, 杀线威, oxydeprofs, 砒拌磷, 灭螨猛, 对氧磷, 一六〇五, 巴黎绿, 二氯苯醚菊酯, 乙滴涕, 芬硫磷, 稻丰散, 异砒磷, 伏杀磷, 棉安磷, 亚胺硫磷, 硝氯硫磷, 磷胺, 辛硫磷, 抗蚜威, 嘧啶磷, 甲基嘧啶磷, 三氯杀虫酯, 丙溴磷, 猛杀威, 克螨特, 胺丙畏, 残杀威, 丙噻硫磷, 丙硫磷, 发果, 杀螨硫磷, 哒螨酮, 哒嗪硫磷, 喹恶磷, 苄呋菊酯, 皮蝇磷, 鱼藤酮, 鱼泥汀, S-生物丙烯菊酯, 蔬果磷, 八甲磷, 氟硅酸钠, 苏果, 治螟磷, 甲丙硫磷, tebufenozide, 七氟菊酯, 双硫磷, 特普, 特丁磷, 杀虫畏, 三氯杀螨砒, 胺菊酯, 杀螨硫醚, 硫酸亚按, 氰乙肟威, 杀虫环草酸, 二甲硫吸磷, 甲基立枯磷, 毒杀芬, triazamate, 三唑磷, 敌百虫, 毒壤磷, 杀虫隆, trimethacarb, 蚜灭多和 xylylcarb。

使用通常的方法如传统的高容量水力喷雾, 低容量喷雾, 空气鼓风和飞机喷雾, 本发明的组合物能作为喷雾水溶液对作物叶面使用。稀释和施用量将依赖于使用的仪器类型, 所需的施用方法和施用频率, 农药施用量和要控制的害虫。虽然可再分散聚合物的使用降低了其它助剂的需要, 在喷雾桶中加入额外助剂可能是需要的。这样的助剂包括表面活性剂, 分散剂, 铺展剂, 增稠剂, 消泡剂, 乳化剂和 在 McCutcheon 乳化剂和去污剂, McCutcheon 乳化剂和去污剂官能物质中所述的其它类似物质, 其每年由 MC 出版公司(新泽西州)的 McCutcheon 分部出版。

本发明组合物也能在其施用前与化肥和化肥物质混合。在一类固体化肥组合物中, 化学或化肥组分如硫酸铵, 硝酸铵或磷酸铵的颗粒能用一种或多种组合物包被。组合物和固体化肥物质也能在混合或掺混器中混合, 或者它们也能与化肥混合成颗粒制剂。能使用适合于被处理的作物和杂草的任何相关比例。本发明组合物通常含 5%至 50%化肥组合物。这些组合物提供化肥物质, 其促进所需植物快速生长, 同时控制杂草。

在本发明的可再分散聚合物中使用的乳液聚合物可通过一个或多个乙烯化不饱和单体如, 例如, 丙烯酸酯单体如丙烯酸酯甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丁酯, 丙烯酸 2-乙基己酯, 丙烯酸癸酯, 异丁烯酸甲酯, 异丁烯酸丁酯, 异丁烯酸羟乙酯, 和丙烯酸羟丙酯; 丙烯酰胺或取代丙烯酰胺; 苯乙烯或取代苯乙烯; 丁二烯; 乙酸乙酯或其它乙烯酯; 乙烯单体如氯乙烯, 亚乙烯氯, N-乙烯吡咯烷酮; 和丙烯腈或异丁烯腈。低

含量的共聚的乙烯化不饱和酸单体，基于乳液-聚合聚合物的重量可占如 0.1%-7%重量，可用丙烯酸，异丁烯酸，巴豆酸，异丁烯酸磷酸乙酯，2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙烷磺酸，乙烯磺酸钠，衣康酸，富马酸，马来酸，衣康酸单甲酯，富马酸单甲酯，富马酸单丁酯，和马来酐。优选的与苯乙烯的丙烯酸共聚物基于聚合物的总重量含 10%至 60%苯乙烯。聚合物可以是单阶段或多阶段的聚合物。

用来制备可再分散乳液聚合物的乳液聚合技术在现有技术中是已知的，参见 US5,346,954。多阶段聚合物是熟知的并公开了，如 US4,325,825, 4,654,397 和 4,814,373。表面活性剂如阳离子和/或非离子乳化剂如硫酸烷基碱或铵，硫酸烷基，脂肪酸，和氧乙烯化烷基苯酚可用在这种聚合中。所用的表面活性剂通常基于总聚合物重量为 0.1%至 6%重量百分比。依靠需制备的具体的可再分散聚合物，可使用热或氧化还原引发方法。可用传统的自由基引发剂，例如过氧化氢，氧叔丁醇，过硫酸铵和碱金属盐，基于总单体重量，其通常含量为 0.05%至 3%。合适的还原剂，例如异抗坏血酸和亚硫酸氢钠的使用相同引发剂的氧还原系统可以相似的含量使用。所用方法的特殊性依靠所制备的聚合物的特殊性，并非在所有情况下使用所有条件。可是，本领域技术人员能容易的决定合适的比例而不需试验。

可再分散聚合物制备方法

下面的方法描述了可再分散聚合物的制备，其在下面的实施例中作为粉末 III。

5 升四颈圆底烧配备机械搅，拌器热电偶，冷凝管，并充氮，向其加入(a)3000 克，聚合物固体百分重量比为 55%的乳液共聚物的乳液水溶液，乳液共聚物中含单体组合物为 19.1%重量的丙烯酸丁酯，80.65%重量的乙酸乙烯酯，和 0.25%重量的乙烯磺酸钠，和(b)363 克聚乙烯醇水溶液(17.3%重量百分比，VinolTM203, Air Products Company)。然后向混合物加入 150 克氢氧化钙的 1200 克水溶液。混合物在 85 °C 加热 2 小时。然后冷却水解产物并用 100 目筛过滤。

用 Bowen Model BLSA 实验喷雾干燥器喷雾干燥过滤的水解产品。通过调节通入速率，通入的空气温度调至 122 °C，流出的空气温度调至 57 °C。得到的产品残余水含量少于 4%，并是容易在水中再分散的自由流动的白色粉末。

评估聚合物添加剂对于农药制剂抗水冲刷力效果的方法

评估农药助剂效果的一种方法为测定农药组合物在表面抗雨水冲刷能力的效果。本领域技术人员认为保留在作物表面的农药可能有增加的效果。

5

通过加入水和表面活性剂的预混物制备农药制剂的悬浮液，可以使用或不使用聚合物添加剂，接着用手猛烈摇晃混合物。ParafilmTMM实验薄膜，一种弱的，柔韧和亲水的薄膜涂在塑料皮特里(petrie)盘中。当附着薄膜的皮特里盘在喷雾器下面以标准速度移动时，悬浮液用自动喷雾器喷雾。喷雾残渣可以干燥，进行第二次喷雾。以45度倾斜的一套薄膜露在约25mm水中，其用喷雾棒配备TX-4椎形喷雾嘴喷雾；喷雾棒在约1小时内在样本上来回移动。薄膜可以干燥。另一套薄膜不浸水。

10

15

通过衰减全反射(ATR)技术得到薄膜红外谱。薄膜通过预先用甲醇洗净的硒化锌晶体加压。光谱用光谱技术应用系统傅立叶转换红外光谱仪记录并用计算机贮存。与农药残留的峰通过检查确认，峰面积由计算机计算(农药峰面积，“PA”)。计算峰位置和大小(在相同的光谱中)尽可能相似的ParafilmTM峰的相应面积(薄膜峰面积，“FA”)。对没有用农药喷雾的薄膜的光谱进行相似的计算，给出相应的参考峰面积“RPA”和“RFA”。在表面的农药量“P”用下式计算：

20

$$P=PA/FA-RPA/RFA$$

25

在浸水之后残留的相对的农药量用下式计算：

$$\text{残留的相对数量} = \frac{100 - (PA/FA - RPA/RFA) \text{ 对于浸水薄膜}}{(PA/FA - RPA/RFA) \text{ 对于未浸水薄膜}}$$

30

虽然用ATR技术记录的光谱峰强度很大程度上依赖于与薄膜接触的程度，但通过得到在相同光谱记录中农药峰与薄膜峰的比例，不同光谱能以被抵消的接触程度比较，因为它们将对农药的吸收强度和薄膜吸收强度有相似的效果。与薄膜峰相关的农药峰强度将依赖于薄膜被农药的覆盖程度。为了使覆盖最大化，进行两次喷雾。而且在预混物中加入湿润剂（表面活性剂），可促进喷雾小滴对薄膜的湿润。既然浸于水中能导致农药再分配和农药被冲刷，残留量计算只是相对的。当很少被冲

刷时，再分配能够使上述比例大于 100。

5 下表详细显示了喷雾混合物和喷雾条件，以及农药和用来计算存在农药量的 Parafilm（参考）的红外波段。在所有情况下，所测量的农药与 270 克去离子水以及 30g 0.5% Silwet L-77 表面活性剂混合。这种预混剂分成 50 克 1 份。每份不加聚合物喷雾。对于含聚合物的混合物，将 66.6 毫克粉末聚合物或 1.32g 含 5% 固体稀释剂的乳液聚合物加到 50 克预混物中。

10 测定下面的农药类型和农药：(1)杀真菌剂：硫化锰锌 80%可湿性粉末（WP），代森锰 80%WP，福美锌 76%可分散颗粒(DG)，百菌清 82.5% DG，氢氧化铜 77% WP，腈菌唑 40% WP，苯氧唑 75% WP，克菌丹 50% WP，（2）杀虫剂：西维因悬浮剂（FLO），巴丹 50% WP，4 磅呋喃丹/加仑 FLO，tebufenozide 70% WP，三氯杀虫螨醇 50% WP，
15 消螨普 WP；和（3）除草剂：敌稗 80% DG，和乙氧氟甲草醚 75% FLO。

表 1				
农药	所用的预混物 克数	喷雾条件	所用的红外波段	
			农药	Parafilm
硫化锰锌	2.4	A	1287	1231
代森锰	2.4	A	1287	1231
福美锌	2.4	A	1518	1231
百菌清	2.4	A	1549	1231
氢氧化铜	2.4	A	698	725
腈菌唑	2.4	A	1096	1231
苯氰唑	2.4	A	1030	1231
克菌丹	2.4	A	1015	1231
西维因	4.2	A	1115	725
巴丹	3.8	A	1675	1470
呋喃丹	4.3	A	1717	1470
tebufenozide	2.7	B	1648	1470
三氯杀螨醇	3.8	A	768	725
消螨普	9.5	A	1581	1231
敌稗	2.4	B	1546	1470
乙氧氟甲草醚	2.5	B	1081	1231

喷雾条件 A：TX-2 喷嘴在实验薄膜上 12 英寸。
58psi(喷出 150ml/分钟)。
实验薄膜移动 1 英里/小时。

喷雾条件 B：Fan 喷嘴在实验薄膜上 14 英寸
29psi(以 25 加仑/亩的速率在实验
薄膜上经过两次喷雾 15cc)。

测定三种不同的固体可分散聚合物：粉末 I：与聚乙烯醇的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(Airflex™ RP-245 可再分散粉末，来自 Air Products Company;水泥改良剂)；粉末 II：苯乙烯/丙烯酸丁酯共聚物与聚乙烯醇(Vinnapas™ LL-564 可再分散粉末来自 Wacker Chemical Company;水泥改良剂)；以及粉末 III，在上述合成实施例中描述的可再分散粉末。

包括作为喷雾桶添加剂的一种乳液聚合物水溶液供参照：Emulsion IV,苯乙烯丁二烯共聚物与表面活性剂（Rovene™ 4150 乳液，来自 Mallard Creek Polymers Company,支持巴丹的粘合剂）。

表 2

农药	“1 英寸之后保留的 AI%” “喷雾棒” “雨”									
	没有		粉末		粉末		粉末		乳液	
	聚合物		I		II		III		IV	
	M	SD	M	SD	M	SD	M	SD	M	SD
硫化锰锌	21	3	76	33	124	23	77	6	107	4
代森锰	16	2	76	8	108	1	86	13	103	6
福美锌	60	3	88	5	111	5	94	11	104	12
百菌清	2		16	1	54	6	4	4	12	4
氢氧化铜	20	23	22	19	80	36	21	23	11	
腈菌唑	13	2	56	2	77	11	44	25	74	3
苯氰唑	9	8	63	16	82	1	48	16	83	3
克菌丹	41	8	75	12	68	8	51	11	69	11
西维因	25	1	31	3	32	9	27	5	40	7
巴丹	4	1	5	6	8	2	8	2	3	1
呋喃丹	3	1	39	1	23	1	16	2	9	1
tebufenozide	40	18	71	23	67	14	40	25	59	9
三氯杀螨醇	18	1	76	12	62	1	62	13	95	27
消螨普	3	<1	49	24	47	17	19	4	40	6
敌稈	9		38		27		21		18	
乙氧氟甲草醚	17	1	66	10	137	52	55	1	152	30

M=平均

SD=标准方差

这些数据表明可再分散聚合物与乳液聚合物的性能。

5

测定使用硫化锰锌杀真菌剂对葡萄与花生病害的控制

10

对于葡萄，单个植物区域以三个重复/处理按七天间隔处理，进行总共七次施用。处理是硫化锰锌的水基喷雾组合物，在喷雾之前在水中立即加入或不加聚合物添加剂。混合物以背负式喷雾器施用，其使用二氧化碳压力雾化（45psi）配备，还有三个 D3（圆锥）喷嘴的横梁，速度 645 升/公顷。处理包括不用杀真菌剂的对照，没有添加剂的硫化锰锌全量（2.8kg 活性组分/公顷），和有或没有添加剂的硫化锰锌半量（1.4kg 活性组分/公顷）。聚合物添加剂为 1/3kg 添加剂固体/活性组分 kg。硫化锰锌制剂是 75%活性组分的可湿性粉末。

叶面的感染（由葡萄霜霉菌引起的葡萄霜霉病）百分数测定在处理 #7 之后 7 天进行（7DAT#7）。这些测定列于下表。数据由 Duncan's 多范围测试法分析，使用 $P=0.05$ （以 95% 的概率没有一个共同标记的平均数是明显不同的）。

5

花生以与葡萄相同的方法测定，除了试验田为 1 米 × 5 米（1 行），4 个重复/处理，9 次施用，横梁有五个 D2（C45）喷嘴，硫化锰锌全量为 1.6kg 活性组分/公顷，最终测定在处理 #9 之后 23 天（23DAT#9），此时最明显的病害为花生叶斑病(Early Leaf Spot)。

10

测定三个不同的固体可分散喷雾粉末；来自上述实施例的粉末 I，II 和粉末 V，一种全丙烯酸共聚物(Drycryl™ DP-2904 可再分散粉末(Rohm 和 Haas 公司的水泥改良剂)。测定三个不同的乳液聚合物以作为比较；来自上述实施例的乳液 IV；乳液 VI，聚乙酸乙烯酯乳液(Rovace™ 117 乳液，来自 Rohm 和 Haas 公司，作为普通的粘合剂组分)；和乳液 VII，丙烯酸乳液聚合物(Rhoplex™ 2438 乳液，来自 Rohm 和 Haas 公司，弹性体壁薄料组分)。

15

20

在几个测定中，向喷雾混合物中加入表面活性剂。当使用时，表面活性剂是 90% 硫代琥珀酸二辛钠和 10% 苯甲酸钠（Aerosol®OTB 表面活性剂，来自 Cytec 公司）。

表 3

在有或没有添加剂情况下，硫化锰锌半量施用的
葡萄和花生大田试验的比较结果

硫化锰锌 使用量	聚合物 添加剂	表面活性剂 添加剂	对花生 23DAT#9 的感染	对葡萄 7DAT#7 的感染
无	无	无	68.8a	91.7a
全量	无	无	27.5cd	41.7cd
半量	无	无	41.3b	63.3b
半量	乳液 VI	无	22.5ef	43.3cd
半量	乳液 VI	有	13.8h	31.7fg
半量	粉末 II	无	32.5c	43.3cd
半量	粉末 II	有	17.5g	28.3g
半量	粉末 V	无	22.5ef	46.7c
半量	乳液 IV	无	25.0de	38.3de
半量	乳液 VII	无	21.3f	41.7cd
半量	粉末 I	无	23.8ef	46.7c

5 这些结果表明全部聚合物添加剂明显地提高硫化锰锌半量的效果（降低感染），给出了与没有添加剂的全量的相同效果。当除了聚合物外，表面活性剂也使用时，得到进一步提高的效果。不同组合中可再分散聚合物效果与两个乳液聚合物（乳液 VI 和 VII）相似，差不多与其它乳液聚合物相似（乳液 IV）。

10

这些数据证明所加的表面活性剂在存在或缺少可再分散聚合物助剂时对硫化锰锌效果的影响。数据表明以合适的水平，表面活性剂提高了效果。

15 使用 Tebufonozide 对水稻上甜菜夜蛾控制的测定

长在盆中的水稻作物以两个不同的方法之一喷雾，在水中，tebufonozide 为 300 份/百万份（基于活性组分含量）悬浮液。在其一方法中，tebufonozide 为 Mimic® 10W 杀虫剂，可湿性粉剂，来自 Rohm 和 Haas 公司。在第二种方法中，在 Mimic® 10W 杀虫剂中约 30%重量的载体用上述实施例粉末 V 代替，约 10%重量的粘土载体用 Aerosol® OTB 表面活性剂代替。每份喷雾的作物样品用 25ml 水，经喷雾棒施用模仿雨。剪去作物并给甜菜夜蛾幼虫喂食。计算杀死率。

20

	<u>甜菜夜蛾杀死率 (%)</u>	
	<u>没有雨</u>	<u>有雨</u>
tebufonozide	90	28
tebufonozide 与粉末 V	100	65

5

在田间条件下测定对甜菜夜蛾的控制

生长在典型田间条件下的两盆不同的中国甘蓝(Chinese kale)分别用上述的两种 tebufonozide 制剂之一处理，在 750l 水/公顷中施用量为 300g tebufonozide/公顷。在每盆中，将甜菜夜蛾死亡百分数与未处理的对照盆比较。

10

	<u>甜菜夜蛾控制 (%)</u>
tebufonozide	35
tebufonozide 与粉末 V	67

15

这些数据表明与没有聚合物的相同组合物对比，可再分散聚合物增加了农药组合物的效果。