(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105792656 A
(43)申请公布日 2016.07.20

(21)申请号 201480066260.7

(22)申请日 2014.12.04

(30)优先权数据
61/912,259 2013.12.05 US
14/217,640 2014.03.18 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.06.03

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/068571 2014.12.04

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/085070 EN 2015.06.11

(71)申请人 FMC有限公司
地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 T·M·马汀

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 陶家蓉 董庆

(51)Int.Cl.
A01P 7/04(2006.01)
A01N 25/04(2006.01)
A01N 53/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

联苯菊酯的液体肥料制剂

(57)摘要

本发明公开了一种适合用于制备杀虫液体肥料的杀虫组合物。所述自组合物包含联苯菊酯、聚合物分散剂、悬浮剂、冻融稳定剂和可选的防腐剂。

CN 105792656 A

1.一种杀虫组合物,其包含:

a)联苯菊酯;

b)选自聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、其共聚物、其盐及其组合的聚合物分散剂;

c)选自绿坡缕石粘土、热解二氧化硅及其组合的悬浮剂;

d)冻融稳定剂;和

可选的e)防腐剂。

2.如权利要求1所述的组合物,其中所述聚合物分散剂选自聚丙烯酸、其盐及其组合。

3.如权利要求2所述的组合物,其中所述盐包含钠盐。

4.如权利要求1所述的组合物,其中所述悬浮剂是热解二氧化硅。

5.一种组合物,其包含:

a)约15-30%的联苯菊酯;

b)约0.2-20%的选自聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、其共聚物、其盐及其组合的聚合物分散剂;

c)约0-20%的选自绿坡缕石粘土、热解二氧化硅及其组合的悬浮剂;

d)约1-10%的冻融稳定剂;和

e)约0-1%的防腐剂,

其中所有%都是以组合物中所有组分的总重量为基准计的重量百分数。

6.如权利要求5所述的组合物,其中所述聚合物分散剂选自聚丙烯酸、其盐及其组合。

7.如权利要求6所述的组合物,其中所述盐包含钠盐。

8.如权利要求5所述的组合物,其中所述悬浮剂是热解二氧化硅。

9.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述组合物还包含液体肥料。

10.如权利要求9所述的组合物,其特征在于,所述液体肥料是水基的。

11.如权利要求10所述的组合物,其特征在于,以所述组合物中所有组分的总重量为基准计,所述液体肥料存在的浓度为约95.0-99.99重量%。

12.如权利要求11所述的组合物,其中,以所述组合物中的所有组分的总重量为基准计,联苯菊酯的含量为约0.75-1.25重量%,所述聚合物分散剂的含量为约0.1-0.75重量%,所述悬浮剂的含量为约0.05-1.0重量%。

13.如权利要求1所述的组合物,其特征在于,其还包含选自下组的至少一种添加剂:表面活性剂、润湿剂、消泡剂、防腐剂和杀生物剂。

14.如权利要求5所述的组合物,其特征在于,其还包含选自下组的至少一种添加剂:表面活性剂、润湿剂、消泡剂、防腐剂和杀生物剂。

联苯菊酯的液体肥料制剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请根据35U.S.C.§119(e)要求于2013年12月5日提交的美国临时申请序列号61/912,259的优先权,该申请内容通过引用全文纳入本文。

技术领域

[0003] 本发明内容涉及农化组合物和制剂的领域。具体而言,本发明涉及包含联苯菊酯与聚合物分散剂的组合的杀虫组合物。组合物包括那些适合用于杀虫液体肥料的制备的组合物。

[0004] 背景

[0005] 为了能有效去除或控制不希望的昆虫并同时为植物提供营养以抵抗不利的环境条件(例如热、干旱、与动物物理接触等),需要配制用于制备杀虫的液体肥料的有效的化学杀虫剂。由于仅在单件设备中一次施用赋予制剂的多项益处,杀虫剂与肥料组合的制剂在农业和相关事业中是需要的。这样的组合物或制剂的一种应用为植物生长提供了营养,同时去除或控制了不希望的昆虫,这些昆虫还会影响需要的植物的健康和生命力。

[0006] 含有杀虫剂组合物和液体肥料的混合物已在本领域实际应用,但这些混合物的物理稳定性问题产生了应用和效力问题。当传统杀虫组合物与液体肥料、尤其是高磷启动肥料组合时,两者组合的组分(表面活性剂、粘度改性剂、润湿剂)会引起所述混合物加速的物理降解(相分离)。这样的物理降解会在施用到植物之前在混合罐中发生。通常这个问题不被注意,并导致肥料和杀虫剂的施用不一致,使得两者都不能产生足够的效力。

[0007] 发明概述

[0008] 在一个方面,本发明涉及一种杀虫组合物,其包含:a)联苯菊酯;b)聚合物分散剂;和可选的c)选自绿坡缕石粘土、热解二氧化硅及其组合的悬浮剂。本发明的另一个方面涉及一种杀虫组合物,其包含:a)联苯菊酯;b)聚合物分散剂;c)选自绿坡缕石粘土、热解二氧化硅及其组合的悬浮剂;d)冻融稳定剂;和可选的e)防腐剂。

[0009] 在一个实施方式中,所述聚合物分散剂选自下组:聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、其共聚物及其盐。在一个具体的实施方式中,所述聚合物分散剂选自聚丙烯酸及其盐。在一个优选的实施方式中,所述聚合物分散剂是平均分子量为约1000～约100000道尔顿的聚丙烯酸的盐。在一个优选的实施方式中,所述聚丙烯酸的盐包含钠盐。在另一个优选的实施方式中,所述聚丙烯酸的盐是钠盐。在一个实施方式中,存在所述悬浮剂,且该悬浮剂为热解二氧化硅。优选地,所述杀虫组合物包含a)约15-30%的联苯菊酯;b)约0.2-20%的聚合物分散剂;c)约0-20%的选自选自绿坡缕石粘土、热解二氧化硅及其组合的悬浮剂;d)约1-10%的冻融稳定剂;和e)约0-1%的防腐剂,其中所有的%都是以所述组合物中所有组分的总重量为基准计的重量百分数。所述组合物还可以包含一种或多种选自下组的添加剂:表面活性剂、润湿剂、消泡剂、防腐剂和杀生物剂。在一个实施方式中,所述冻融稳定剂包含硫酸铵。在另一个实施方式中,所述冻融稳定剂是硫酸铵。

[0010] 本发明的另一方面涉及一种杀虫液体肥料组合物,其中所述杀虫组合物还包含液

体肥料。优选地，所述液体肥料是水基的。在一个实施方式中，以所述组合物中所有组分的总重量为基准计，所述液体肥料的浓度为约95.0-99.99重量%。优选地，所述杀虫液体肥料组合物中的其他组分以所述组合物中的所有组分的重量为基准计，包含约0.75-1.25%的联苯菊酯、和约0.05-1.0%的悬浮剂。在一个实施方式中，所述聚合物分散剂选自下组：聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、其共聚物及其盐。在一个具体的实施方式中，所述聚合物分散剂选自聚丙烯酸及其盐。在一个优选的实施方式中，所述聚合物分散剂是平均分子量为约1000～约100000道尔顿的聚丙烯酸的盐，优选钠盐。所述液体肥料组合物还可以包含一种或多种选自下组的添加剂：冻融稳定剂、表面活性剂、润湿剂、消泡剂、防腐剂和杀生物剂。在一个实施方式中，存在所述冻融稳定剂，且该冻融稳定剂包含硫酸铵。在另一个实施方式中，所述冻融稳定剂是硫酸铵。

[0011] 发明详述

[0012] 根据本发明，现已发现当用新型杀虫组合物制备杀虫液体肥料时，所述杀虫组合物显著改善了物理稳定性。因此，在一个方面，本发明提供一种杀虫组合物，其包含联苯菊酯、聚合物分散剂、和可选的选自粘土和胶体二氧化硅的悬浮剂。本发明的另一个方面涉及一种杀虫组合物，其包含：联苯菊酯；聚合物分散剂；选自绿坡缕石粘土、热解二氧化硅及其组合的悬浮剂；冻融稳定剂；和可选的防腐剂。

[0013] 本文中所用的修饰词“约”是指某些优选的操作范围，例如对于反应物的摩尔比范围、材料含量范围和温度范围，其并不是确定不变的。其含义对于本领域普通技术人员而言是显而易见的。例如，如关于有机化学反应的约120℃～约135℃的温度范围应理解为包括其它类似温度，可希望所述温度是为反应提供有用反应速率的温度，如105℃或150℃。当没有本领域普通技术人员的经验指导时、没有本文的内容指导时并且下文中没有记载更具体的规定时，“约”的范围可不大于端点绝对值的10%或者不大于所述范围的10%，以范围小的为准。

[0014] 本文所用的术语“环境温度”是指在实验室中或其它工作环境发现的任何合适的温度，通常不低于约15℃且不高于约30℃。

[0015] “分散剂”或“分散试剂”是添加至固体颗粒的悬浮液、通常是胶体悬浮液中的物质，用于促进所述颗粒的分离及降低或防止沉淀或聚集。本文中使用的术语“聚合物分散剂”包括那些具有真实聚合物结构的分散剂物质。在一个实施方式中，所述聚合物分散剂包括合成的均聚物或共聚物。在一个方面，本文记载的所述组合物中的所述聚合物分散剂选自聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸，其它酸性聚合物、尤其是具有羧基(CO_2H)的聚合物，它们的共聚物，它们的盐及它们的组合。巴斯夫公司(BASF Corporation)的产品SOKALAN®是代表性的聚合物分散剂。优选的产品是SOKALAN® PA 30CL聚丙烯酸分散剂，其为低分子量聚丙烯酸的水性分散液，被完全中和为钠盐，具有约8000道尔顿的平均分子量。优选地，所述聚合物分散剂的平均分子量为约1000～约100000道尔顿。在一个实施方式中，所述平均分子量为约1000～约10000道尔顿。在一个实施方式中，所述聚合物分散剂的平均分子量为约8000道尔顿。所述聚合物分散剂的盐可包括但不限于铵盐、烷基铵盐、二烷基铵盐、三烷基铵盐、钠盐、钾盐等。盐还可以包括各种阳离子的混合物。

[0016] 在一个实施方式中，所述粘土选自蒙脱石、绿坡缕石及其组合。在一个实施方式中，所述粘土的平均粒径为约0.1微米。代表性的是巴斯夫公司的产品ATTAFLOW®。优选

的产品是ATTAFLOW®FL，其为绿坡缕石的水性悬浮液。

[0017] 胶体二氧化硅包括但不限于热解二氧化硅。在一个实施方式中，所述热解二氧化硅是亲水的热解二氧化硅。代表性的是赢创工业公司(Evonik Industries)的产品AERODISP®。优选的产品是AERODISP®W 7512S，其为亲水的热解二氧化硅的水性分散液。热解二氧化硅形成具有农业制剂中所要求的增稠、悬浮和稳定特性的胶体悬浮液。

[0018] 在一个方面，本发明提供一种杀虫组合物，其包含：a)联苯菊酯；b)聚合物分散剂；和可选的c)悬浮剂。本文中使用的术语“悬浮剂”也包括增稠剂和/或增稠试剂。本发明的另一个方面涉及一种杀虫组合物，其包含：a)联苯菊酯；b)聚合物分散剂；c)选自绿坡缕石粘土、热解二氧化硅及其组合的悬浮剂；d)冻融稳定剂；和可选的e)防腐剂。在一个实施方式中，所述悬浮剂选自粘土、二氧化硅或其组合。在一个实施方式中，该粘土包含绿坡缕石。在一个方面，所述二氧化硅包含热解二氧化硅。在一个实施方式中，所述聚合物分散剂选自聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、其共聚物、其盐及其组合。在另一个实施方式中，所述聚合物分散剂选自聚丙烯酸或其盐。在一个实施方式中，所述聚合物分散剂包含平均分子量为约1000～约100000道尔顿的聚丙烯酸的盐。在一个优选的实施方式中，所述聚丙烯酸的盐包含所述钠盐。所述聚合物分散剂的酸性功能可被完全或部分中和成盐。

[0019] 在一个优选的实施方式中，所述悬浮剂包含热解二氧化硅。

[0020] 在一个方面，所述杀虫组合物包含：a)约5-40％、优选约10-35％、更优选约15-30％、进一步优选约15-25％的联苯菊酯；b)约0.1-30％、优选约0.2-20％、更优选约1-15％的聚合物分散剂；和c)约0-30％、优选约0.1-30％、更优选约1-20％、进一步优选约3-10％的选自绿坡缕石粘土、热解二氧化硅及其组合的悬浮剂；其中所有的％都是以所述组合物中的所有组分的总重量为基准计的重量百分数。在一个实施方式中，存在所述聚合物分散剂，且以所述组合物中的所有组分的总重量为基准计，该聚合物分散剂的含量为约11重量％。在一个实施方式中，所述悬浮剂是绿坡缕石，且以所述组合物中的所有组分的总重量为基准计，其含量为约10重量％。在一个实施方式中，所述悬浮剂是热解二氧化硅，且以所述组合物中的所有组分的总重量为基准计，其含量为约3.5重量％。

[0021] 可选地，所述组合物还可以包含一种或多种选自下组的添加剂：冻融稳定剂、表面活性剂、润湿剂、消泡剂、防腐剂和杀生物剂。在一个实施方式中，所述表面活性剂选自阴离子型表面活性剂、烷基d-吡喃葡糖苷和它们的两种以上的混合物。在一个实施方式中，所述烷基d-吡喃葡糖表面活性剂包含C_9-C_{11}烷基d-吡喃葡糖苷的混合物。代表性的是巴斯夫公司的产品AGNIQUE©。优选的产品是AGNIQUE®PG9116，其为具有约1.6的聚合度和约13.1的亲水亲油平衡值(HLB)的C_9-C_{11}的烷基d-吡喃葡糖苷的混合物。在一个实施方式中，所述阴离子表面活性剂包含烷基苯磺酸盐、优选钠盐。代表性的阴离子表面活性剂包括斯特潘公司(Stepan Corporation)的产品STEPWET®。优选的产品是STEPWET®DF-90，其为十二烷基苯磺酸的钠盐。

[0022] 在一个实施方式中，所述冻融稳定剂包括聚亚烷基二醇、优选丙二醇，且以所述组合物中的所有组分的总重量为基准计，其重量百分含量为约1-10重量％、优选约5-10重量％，更优选约9重量％。在一个实施方式中，所述冻融稳定剂包含硫酸铵(AMS)，且其含量为约1-10重量％，优选约5-10重量％。在一个实施方式中，AMS的含量为约9重量％。AMS还给

所述制剂提供额外的益处，起到作为肥料的作用及作为所述水性制剂的密度调节剂的作用。“冻融稳定剂”也被知晓为“抗冻剂”。

[0023] 在一个实施方式中，所述消泡剂包括烷基环四硅氧烷(alkylcyclotetrasiloxane)，优选为八甲基环四硅氧烷硅酮乳液，例如DOW CORNING® AF乳液或DOW CORNING® ANTIFOAM C乳液(道康宁公司(Dow Corning Corporation))。当消泡剂存在时，其存在的量为制剂中所有组分总重量的约0.001-1％。

[0024] 所述防腐剂可以是异噻唑啉酮或异噻唑啉酮的混合物，例如KATHON® CG/ICP防腐剂(5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮和2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮的混合物)、或LEGEND® MK防腐剂(罗门哈斯公司(Rohm and Haas Corporation))、或PROXEL™ BR防腐剂(艾弗思亚公司(Avecia Corporation))。当防腐剂存在时，其存在的量为制剂所有组分总重量的约0.001-1％。防腐剂包括但不限于杀生物化合物、抗微生物化合物等。

[0025] 在一个实施方式中，本发明提供一种杀虫组合物，其包含：a)联苯菊酯；b)选自聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、其共聚物、其盐及其组合的聚合物分散剂；可选的c)选自绿坡缕石粘土、热解二氧化硅及其组合的悬浮剂；d)阴离子型表面活性剂；和e)冻融稳定剂。在另一个实施方式中，本发明涉及一种杀虫组合物，其包含：a)联苯菊酯；b)选自聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、其共聚物、其盐及其组合的聚合物分散剂；c)选自绿坡缕石粘土、热解二氧化硅及其组合的悬浮剂；d)冻融稳定剂；和可选的e)防腐剂。在一个实施方式中，所述聚合物分散剂包含聚丙烯酸或其盐。在一个实施方式中，所述阴离子型表面活性剂包含烷基苯磺酸盐。在一个实施方式中，所述冻融稳定剂包含硫酸铵。在一个实施方式中，不存在所述悬浮剂c)；在另一个实施方式中，存在所述悬浮剂。

[0026] 在一个方面，本发明提供一种杀虫组合物，其包含：a)联苯菊酯；b)选自聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、其共聚物、其盐及其组合的聚合物分散剂；c)选自绿坡缕石粘土、热解二氧化硅及其组合的悬浮剂；d)阴离子型表面活性剂；e)冻融稳定剂；和f)防腐剂。在一个实施方式中，所述聚合物分散剂包含聚丙烯酸或其盐。在一个实施方式中，所述阴离子型表面活性剂包含烷基苯磺酸盐、优选十二烷基苯磺酸钠。在一个实施方式中，所述冻融稳定剂包含硫酸铵。在一个实施方式中，所述防腐剂包含异噻唑啉酮或异噻唑啉酮的混合物。在一个实施方式中，所述悬浮剂包含绿坡缕石粘土；在另一个实施方式中，所述悬浮剂包含热解二氧化硅。

[0027] 在一个方面，本发明提供一种杀虫组合物，其包含：约15-30％的联苯菊酯、优选约15-25％；约0.2-20％的至少一种聚合物分散剂；和约1-20％的选自绿坡缕石粘土、热解二氧化硅及其组合的悬浮剂，其中所有的％都是以所述组合物中的所有组分的总重量为基准计的重量百分数。

[0028] 另一个实施方式涉及一种杀虫肥料组合物，其包含：约0.75-1.25％的联苯菊酯；约0.1-0.75％的至少一种聚合物分散剂；可选的约0.05-1.0％的选自绿坡缕石粘土、热解二氧化硅及其组合的悬浮剂；及约95-99.99％的液体肥料，其中所有的％都是以所述组合物中的所有组分的总重量为基准计的重量百分数。

[0029] 术语“液体肥料”是指流体或液体形式的肥料，其含有各种比例的氮、磷和钾(例如，但不限于10％的氮、34％的磷和0％的钾)以及微量养料，所述微量养料通常称作启动肥料，其具有高含磷量并且促进根部快速且茁壮的生长。液体肥料通常是水基的。本文中所用

的术语“水基”表示主要溶剂或载剂是水。

[0030] 本发明还包括一种控制不希望的昆虫并为植物提供营养的方法，所述方法包括向所述昆虫滋生并含有所述植物的区域施用有效量的与本发明的组合物组合的液体肥料。

[0031] 本发明还包括用于制备本发明的组合物的方法，其为：将联苯菊酯分散在水和至少一种聚合物分散剂，以及可选的冻融稳定剂、消泡剂和/或防腐剂的混合物中；将所述混合物湿磨至平均粒径为约0.1～约10微米、优选约1～约5微米，以及添加选自绿坡缕石粘土、热解二氧化硅或其组合的悬浮剂。所述方法还可包括将得到的混合物加入液体肥料中的步骤。

[0032] 本发明的组合物将通过以下实施例进一步说明。这些实施例仅用作说明本发明，不应理解为以任何方式限制本发明的范围，因为对公开的发明进行进一步改进对于本领域普通技术人员而言是显而易见的。所有这类改进被认为是在本说明书和权利要求书中限定的本发明的范围内。

实施例

[0033] 实施例1.包含联苯菊酯的组合物的制备

[0034] 组合物1-1：将206.8克的水与38.0克的硫酸铵、2.0克的阴离子表面活性剂(STEPWET®DF 90，斯特潘公司)、44.0克的丙烯酸均聚物(SOKALAN®PA30CL，巴斯夫公司)、68.6克的联苯菊酯(100重量%活性成分)、40.0克的助悬剂(Attaflow®FL，巴斯夫公司)和0.6克的异噻唑啉酮化合物混合物(KATHON®CG/ICP，罗门哈斯公司)混合，并将该混合液搅拌至均相。将该混合物研磨至粒径小于7微米。

[0035] 组合物1-2：将232.8克的水与38.0克的硫酸铵、2.0克的阴离子表面活性剂(STEPWET®DF 90，斯特潘公司)、44.0克的丙烯酸均聚物(SOKALAN®PA30CL，巴斯夫公司)、68.6克的联苯菊酯(100重量%活性成分)、14.0克的热解二氧化硅(AERODISP®W 7512S，赢创工业公司)和0.6克的异噻唑啉酮化合物混合物(KATHON®CG/ICP，罗门哈斯公司)混合，并将该混合液搅拌至均相。将该混合物研磨至粒径小于7微米。

[0036] 组合物1-3：将243.4克的水与38.0克的硫酸铵、2.0克的C_9-C_{11}烷基d-吡喃葡糖苷表面活性剂(AGNIQUE®PG9116，巴斯夫公司)、44.0克的丙烯酸均聚物(SOKALAN®PA 30CL)、68.6克的联苯菊酯(100重量%活性成分)和36.0克的丙二醇混合，并将该混合物搅拌至均相。将该混合物研磨至粒径小于7微米。

[0037] 组合物1-4：将249.4克的水与36.0克的硫酸铵、2.0克的阴离子表面活性剂(STEPWET®DF 90)、44.0克的丙烯酸均聚物(SOKALAN®PA 30CL)、68.6克的联苯菊酯(100重量%活性成分，粉末状)和36.0克的硫酸铵混合，并将该混合物搅拌至均相。将该混合物研磨至粒径小于7微米。

[0038] 实施例2.稳定性比较研究

[0039] 本实施例用于稳定性研究，所述稳定性研究在根据本发明制备的组合物中进行。

[0040] 通过将所述组合物以5%活性成分比例与11%氮-37%磷-0%钾水基液体肥料混合，来测定实施例1的组合物的物理稳定性。将2.5mL的实施例1的组合物和47.5mL的11-37-0水基液体肥料的混合物放入玻璃容器中，将所述容器密封并颠倒30次以进行充分混合。将

所述混合物倒入50mL的玻璃柱中，观察所述混合物的物理稳定性。每隔十分钟取出5mL所述混合物的试样，通过联苯菊酯浓度的HPLC进行分析。将每个组合物的稳定性与已知的联苯菊酯的制剂的稳定性进行比较，在该水基液体肥料中还混合有Emulsifiable Concentrate (TALSTAR® 2EC,FMC有限公司)。表1总结了这些数据。

[0041] 表1.物理稳定性;样品中随时间变化的联苯菊酯的ppm

[0042]

组合物	0 分钟	10 分钟	20 分钟	30 分钟	40 分钟	50 分钟

[0043]

1-1	2526	3173	2492	3001	4095	3007
1-2	3552	3664	4277	4580	4418	4841
TALSTAR® 2EC	9427	7557	7052	5630	4270	2984

[0044] 上述测试数据表明:实施例1的组合物在整个测试中是均匀的，显示出良好的物理稳定性，而比较制剂在与高磷水基液体肥料混合时是不均匀的且具有差物理稳定性。

[0045] 虽然基于优选的实施方式描述了本发明，本领域普通技术人员应理解，也可使用优选的组合物和方法的各种改变形式，并且所要求的发明可在本文具体所述之外实践。

[0046] 因此，本发明包括由之后的权利要求所定义的本发明的精神和范围内的所有改进。