



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106028812 B

(45)授权公告日 2020.06.12

(21)申请号 201580008930.4

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(22)申请日 2015.02.19

11247

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106028812 A

代理人 张双双 林柏楠

(43)申请公布日 2016.10.12

(51)Int.Cl.

A01N 37/46(2006.01)

(30)优先权数据

A01N 43/56(2006.01)

14155795.9 2014.02.19 EP

A01N 43/653(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

A01N 47/24(2006.01)

2016.08.17

A01N 25/30(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

A01N 25/04(2006.01)

PCT/EP2015/053480 2015.02.19

(56)对比文件

CN 101304655 A,2008.11.12,

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 1864486 A,2006.11.22,

W02015/124661 EN 2015.08.27

CN 103269588 A,2013.08.28,

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

CN 102176821 A,2011.09.07,

地址 德国路德维希港

CN 102217610 A,2011.10.19,

(72)发明人 K·克拉姆茨斯基 M·库恩斯

CN 102480937 A,2012.05.30,

E·克里莫夫

审查员 崔明波

权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

制备甲霜灵的含水共配制剂的方法

(57)摘要

本发明涉及一种制备甲霜灵与至少一种具有在20℃下在水中至多1g/l溶解度和40-100℃熔点的其他微溶性有机农药化合物PC的含水共配制剂的方法，所述方法包括如下步骤：提供甲霜灵的含水组合物，其中甲霜灵以基本上溶于包含水和至少一种表面活性剂的水相中的形式存在；将有机农药化合物PC的含水悬浮液与甲霜灵的含水组合物混合。

1. 一种制备甲霜灵与至少一种具有在20℃下在水中至多1g/l溶解度和40-100℃熔点的其他微溶性有机农药化合物PC的含水共配制剂的方法,所述方法包括如下步骤:

a) 提供甲霜灵的含水组合物,其中至少95%含水组合物中所包含的甲霜灵以溶于包含水和至少一种表面活性剂的水相中的形式存在,且其中甲霜灵在含水组合物中的浓度基于含水组合物的总重量为0.3-10重量%;

b) 将有机农药化合物PC的含水悬浮液与所述甲霜灵的含水组合物混合,其中有机农药PC的浓度基于有机农药PC的悬浮液的重量为1-50重量%,

其中所述表面活性剂包含至少一种选自如下组的阴离子表面活性剂:烷基酚醚硫酸盐、多芳基酚醚硫酸盐、烷基酚醚磷酸盐、多芳基酚醚磷酸盐和具有多个芳基磺酸根的低聚物的盐,

且其中有机农药化合物PC为唑菌胺酯。

2. 根据权利要求1的方法,其中步骤a)包括提供包含水和所述至少一种表面活性剂的甲霜灵含水悬浮液,并对所述含水悬浮液进行处理,直至至少95%甲霜灵基本上溶解。

3. 根据权利要求1的方法,其中所述阴离子表面活性剂包含至少一种选自如下组的低聚物:乙氧基化二-或三苯乙烯基苯酚硫酸酯的盐和乙氧基化二-或三苯乙烯基苯酚磷酸酯的盐。

4. 根据权利要求2的方法,其中所述阴离子表面活性剂包含至少一种选自如下组的低聚物:乙氧基化二-或三苯乙烯基苯酚硫酸酯的盐和乙氧基化二-或三苯乙烯基苯酚磷酸酯的盐。

5. 根据权利要求1的方法,其中所述表面活性剂进一步包含至少一种选自如下组的其他表面活性剂:非离子乳化剂和具有多个聚C₂-C₄氧化烯基团的接枝或梳状聚合物。

6. 根据权利要求2的方法,其中所述表面活性剂进一步包含至少一种选自如下组的其他表面活性剂:非离子乳化剂和具有多个聚C₂-C₄氧化烯基团的接枝或梳状聚合物。

7. 根据权利要求3的方法,其中所述表面活性剂进一步包含至少一种选自如下组的其他表面活性剂:非离子乳化剂和具有多个聚C₂-C₄氧化烯基团的接枝或梳状聚合物。

8. 根据权利要求4的方法,其中所述表面活性剂进一步包含至少一种选自如下组的其他表面活性剂:非离子乳化剂和具有多个聚C₂-C₄氧化烯基团的接枝或梳状聚合物。

9. 根据权利要求1-8中任一项的方法,其中所述含水组合物中的表面活性剂总量为0.5-20重量%,基于步骤a)的含水组合物的总重量。

10. 根据权利要求1-8中任一项的方法,其中所述甲霜灵的含水组合物进一步包含至少一种具有至少一个OH基的脂族醇,其中所述脂族醇的量为1-30重量%,基于步骤a)的含水组合物的总重量。

11. 根据权利要求9的方法,其中所述甲霜灵的含水组合物进一步包含至少一种具有至少一个OH基的脂族醇,其中所述脂族醇的量为1-30重量%,基于步骤a)的含水组合物的总重量。

12. 根据权利要求1-8中任一项的方法,其中所述有机农药化合物PC的含水悬浮液以使得甲霜灵与其他有机农药化合物PC的重量比为0.2:1-5:1的量使用。

13. 根据权利要求11的方法,其中所述有机农药化合物PC的含水悬浮液以使得甲霜灵与其他有机农药化合物PC的重量比为0.2:1-5:1的量使用。

14. 根据权利要求1-8中任一项的方法,其中在步骤b)的混合之前,所述甲霜灵的含水组合物包含至少一种增稠剂。

15. 根据权利要求13的方法,其中在步骤b)的混合之前,所述甲霜灵的含水组合物包含至少一种增稠剂。

16. 根据权利要求14的方法,其中在步骤b)的混合之前,所述甲霜灵的含水组合物包含至少一种多糖基增稠剂。

17. 根据权利要求15的方法,其中在步骤b)的混合之前,所述甲霜灵的含水组合物包含至少一种多糖基增稠剂。

18. 根据权利要求1-8中任一项的方法,其中所述甲霜灵的含水组合物包含至少一种具有高于100℃熔点和在20℃下至多5g/l水溶解度的其他有机农药化合物PC*。

19. 根据权利要求17的方法,其中所述甲霜灵的含水组合物包含至少一种具有高于100℃熔点和在20℃下至多5g/l水溶解度的其他有机农药化合物PC*。

20. 根据权利要求18的方法,其中其他农药化合物PC*选自戊叉唑菌、氟唑菌酰胺、啶酰菌胺、环戊唑菌、烯酰吗啉、甲基托布津、异丙定、氧唑菌、百菌清、氟噁菌、丙硫菌唑、戊唑醇、福美双、代森联、二噻农、代森锰锌、醚菌胺、唑嘧菌胺、锐劲特、氯虫苯甲酰胺、噻虫嗪、噻虫胺、噻虫啉、吡虫啉。

21. 根据权利要求19的方法,其中其他农药化合物PC*选自戊叉唑菌、氟唑菌酰胺、啶酰菌胺、环戊唑菌、烯酰吗啉、甲基托布津、异丙定、氧唑菌、百菌清、氟噁菌、丙硫菌唑、戊唑醇、福美双、代森联、二噻农、代森锰锌、醚菌胺、唑嘧菌胺、锐劲特、氯虫苯甲酰胺、噻虫嗪、噻虫胺、噻虫啉、吡虫啉。

22. 根据权利要求1-8中任一项的方法,其中在含水制剂中

- a) 甲霜灵的浓度基于制剂的总重量为0.2-5重量%，
- b) 低熔点农药化合物PC的浓度基于制剂的总重量为0.2-15重量%，和
- c) 至少一种表面活性剂的浓度基于制剂的总重量为0.5-20重量%。

23. 根据权利要求21的方法,其中在含水制剂中

- a) 甲霜灵的浓度基于制剂的总重量为0.2-5重量%，
- b) 低熔点农药化合物PC的浓度基于制剂的总重量为0.2-15重量%，和
- c) 至少一种表面活性剂的浓度基于制剂的总重量为0.5-20重量%。

制备甲霜灵的含水共配制剂的方法

[0001] 本发明涉及一种制备甲霜灵(metalaxy1)的含水共配制剂的方法,所述共配制剂包含至少一种具有在20℃下在水中至多1g/1溶解度和40–100℃熔点的其他微水溶性有机农药化合物PC和任选的具有高于100℃熔点的其他农药,特别是一种制备甲霜灵与唑菌胺酯(pyraclostrobin)和戊唑菌(triticonazol)的含水共配制剂的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 甲霜灵是一种具有内吸性杀真菌活性的农药化合物。甲霜灵是{[(2,6-二甲基苯基)-甲氧基乙酰基]氨基}丙酸甲酯(IUPAC)的通用名。甲霜灵,特别是其D-对映异构体—精甲霜灵(metalaxy1-M)用于叶面和土壤施用中以防治由空气或土壤传播的病原体导致的作物中的大量真菌病害。甲霜灵通常用于处理种子,特别是禾谷类如玉米和高粱,豆科植物如豌豆,以及向日葵的种子。

[0004] 由于其物理化学性质,甲霜灵通常配制成固体制剂,例如润湿性粉末WP、颗粒GR或用于干种子处理的粉末(DS制剂)。甲霜灵还可配制成含水流性的,特别是用于种子处理的目的。

[0005] 为了提高其活性谱,可将甲霜灵与一种或多种其他农药,特别是选自杀真菌剂和杀虫剂的农药一起使用。甲霜灵与其他农药的共施用通常通过将甲霜灵的制剂与其他农药的制剂桶混合实现。

[0006] WO2007/054469描述了杀真菌混合物,其包含戊唑菌、唑菌胺酯和酰基丙氨酸如metalyl-M或kiralaxy1。其中并未描述共配制剂。

[0007] 对许多目的而言,特别是对种子处理的目的而言,非常希望提供甲霜灵,特别是精甲霜灵与其他农药的含水共配制剂。然而,当尝试在含水共配制剂中共同配制甲霜灵和有机农药时,如果该其他农药是具有有限水溶性,例如在20℃下至多1g/1的低熔点农药,例如具有40–100℃熔点的农药,则人们面临着就制剂稳定性而言的严重问题。

[0008] 因此,强烈需要提供甲霜灵与至少一种具有在20℃下在水中至多1g/1溶解度和40–100℃,特别是45–90℃熔点的其他微水溶性有机农药化合物PC的共配制剂的含水共配制剂。

[0009] 发明简述

[0010] 令人惊讶地发现,该问题可通过下文所述的方法克服。该方法包括提供甲霜灵的含水组合物,其中甲霜灵以基本上溶解在包含水和至少一种表面活性剂的水相中的形式存在,和将该含水组合物与其他农药化合物的含水悬浮液混合。令人惊讶地,少量未溶解的甲霜灵使得微水溶性低熔点农药的含水悬浮液不稳定,而具有较高熔点的微水溶性农药的含水悬浮液则不受影响。还令人惊讶的是,当使微水溶性低熔点农药的含水悬浮液与其他农药,特别是具有高于100℃的熔点且不同于甲霜灵的微水溶性农药接触时,未观察到该不稳定性。

[0011] 因此,本发明涉及一种制备甲霜灵与至少一种具有在20℃下在水中至多1g/1溶解度和40–100℃熔点的其他微水溶性有机农药化合物PC的含水共配制剂的方法,所述方法包括如下步骤:

[0012] a) 提供甲霜灵的含水组合物,其中甲霜灵以基本上溶于包含水和至少一种表面活性剂的水相中的形式存在;

[0013] b) 将有机农药化合物PC的含水悬浮液与甲霜灵的含水组合物混合。

[0014] 本发明的方法允许首先制备甲霜灵与至少一种具有在20°C下在水中至多1g/l溶解度和40-100°C熔点的其他微溶性有机农药化合物PC的含水共配制剂。因此,本发明还涉及该类共配制剂。

[0015] 发明详述

[0016] 用于本发明目的的甲霜灵包括D-对映异构体,也称为metaly1-M,甲霜灵的L-对映异构体,以及D-对映异构体和L-对映异构体的混合物,包括外消旋混合物和非外消旋混合物二者。在特定实施方案中,甲霜灵以其D-对映异构体的形式使用。

[0017] 在本发明方法的步骤a) 中,提供含水组合物,其中甲霜灵以基本上溶于水相中的形式存在。甲霜灵在水相中的浓度通常为0.3-10重量%,特别为0.5-5重量%,尤其为0.8-3重量%,基于步骤a) 中提供的含水组合物的总重量。

[0018] 基本上溶解意指水相不含显著量的未溶解甲霜灵。未溶解的甲霜灵的浓度通常不超过0.05重量% (500ppm),特别是0.02重量% (200ppm),基于所述含水组合物的总重量。一般而言,至少95%,特别是至少98%,尤其是至少99%存在于步骤a) 的含水组合物中的甲霜灵以溶解形式存在。

[0019] 根据本发明,水相包含水和至少一种表面活性剂。所述表面活性剂通常以溶解形式存在。所述含水组合物中的表面活性剂总浓度通常为0.5-20重量%,特别为1-10重量%,基于步骤a) 的组合物的总重量。

[0020] 合适的表面活性剂包括阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂及其组合。所述表面活性剂包括非聚合物型表面活性剂(也称为乳化剂) 和聚合物型表面活性剂(也可称为保护性胶体)。与聚合物型表面活性剂相反,乳化剂通常具有不超过1000道尔顿的数均分子量M_n,而聚合物型表面活性剂通常具有大于1000道尔顿的数均分子量M_n。所述表面活性剂的特性并不特别重要,例如其可选自任何已知的分散剂和润湿剂。分散剂为例如通过离子和/或疏水相互作用而主要与活性成分颗粒/液滴表面结合,且将所述颗粒稳定在液相中的那些表面活性剂。润湿剂为主要降低液相和分散或乳化在水相中的活性成分(此处为农药化合物)的固体颗粒表面之间的界面张力,由此有助于将所述颗粒稳定在水相中的表面活性剂。润湿剂可通过物理测量接触角而选择。特别合适的润湿剂具有小于90°,特别是小于60°的接触角(在24°C/1013毫巴下根据DIN 53914通过Wilhelmy法对1M润湿剂水溶液测定,或根据扩展Washburn法使用农药化合物的粉末测定)。

[0021] 优选地,步骤a) 的含水组合物中所含的表面活性剂包含至少一种具有至少一个硫酸根、磷酸根、磷酸根或膦酸根的阴离子表面活性剂。该类表面活性剂包括但不限于如下化合物的盐,特别是钠、钾、钙或铵盐:

[0022] -具有SO₃⁻或PO₃²⁻根的乳化剂,例如:

[0023] S.1 C₆-C₂₂烷基磺酸盐,例如月桂基磺酸盐、异十三烷基磺酸盐;

[0024] S.2 C₆-C₂₂烷基硫酸盐,例如月桂基硫酸盐、异十三烷基硫酸盐、鲸蜡基硫酸盐、硬脂基硫酸盐;

[0025] S.3 芳基-和C₁-C₁₆烷基芳基磺酸盐,例如萘磺酸盐,单-、二-和三-C₁-C₁₆烷基萘磺

酸盐如二丁基萘基磺酸盐,十二烷基二苯醚磺酸盐,单-、二-和三-C₁-C₁₆烷基苯磺酸盐如枯基磺酸盐、辛基苯磺酸盐、壬基苯磺酸盐、十二烷基苯磺酸盐和十三烷基苯磺酸盐;

[0026] S.4 C₆-C₂₂脂肪酸的硫酸盐和磺酸盐以及C₆-C₂₂脂肪酸酯;

[0027] S.5 乙氧基化C₆-C₂₂链烷醇的硫酸盐,例如(聚)乙氧基化月桂醇的硫酸盐;

[0028] S.6 烷基酚醚硫酸盐,例如(聚)乙氧基化C₄-C₁₆烷基酚的硫酸盐和(聚)乙氧基化-共聚-丙氧基化C₄-C₁₆烷基酚的硫酸盐;

[0029] S.7 多芳基醚硫酸盐,例如(聚)乙氧基化二-或三-苯乙烯基苯酚的硫酸盐和(聚)乙氧基化-共聚-丙氧基化二-或三-苯乙烯基苯酚的硫酸盐;

[0030] S.8 磺基琥珀酸的二C₄-C₁₆烷基酯,例如磺基琥珀酸二辛酯;

[0031] S.9 乙氧基化C₆-C₂₂链烷醇的磷酸盐,例如(聚)乙氧基化月桂醇的磷酸盐;

[0032] S.10 烷基苯酚醚磷酸酯,例如(聚)乙氧基化C₄-C₁₆烷基酚的磷酸酯和(聚)乙氧基化-共聚-丙氧基化C₄-C₁₆烷基酚的磷酸酯;

[0033] S.11 多芳基醚磷酸酯,例如(聚)乙氧基化二-或三-苯乙烯基苯酚的磷酸酯和(聚)乙氧基化-共聚-丙氧基化二-或三-苯乙烯基苯酚的磷酸酯。

[0034] -具有S₀₃⁻根的聚合物型阴离子表面活性剂,例如:

[0035] S.12 芳基磺酸如萘磺酸或苯酚磺酸与甲醛且任选与脲的缩合物。

[0036] 优选地,所述阴离子表面活性剂包含至少一种选自表面活性剂组S.3、S.6、S.7、S.8、S.9、S.10、S.11和S.12,特别是选自组S.3、S.6、S.7、S.8、S.9、S.10、S.11和S.12,尤其是选自组S.7、S.11和S.12的阴离子表面活性剂。特别地,步骤a)的组合物中所含的阴离子表面活性剂选自表面活性剂组S.3、S.6、S.7、S.8、S.9、S.10、S.11和S.12,特别是选自组S.6、S.7、S.8、S.9、S.10、S.11和S.12,尤其是选自组S.3、S.7、S.11和S.12。

[0037] 在表面活性剂S.3组中,优选单-或二-C₄-C₈烷基萘磺酸和单-或二-C₄-C₁₆烷基苯磺酸及其铵盐,碱金属盐如钠或钾盐,和碱土金属盐,特别是钙盐。特别合适的实例为**Morwet®EFW**(Akzo Nobel)等。

[0038] 在表面活性剂S.6组中,优选聚乙氧基化单C₆-C₁₂烷基酚硫酸盐,特别是具有5-50个,特别是10-40个氧化乙烯重复单元的那些,例如乙氧基化辛基酚硫酸盐、乙氧基化壬基酚硫酸盐和乙氧基化十二烷基酚硫酸盐及其铵盐、碱金属盐如钠或钾盐,和碱土金属盐,特别是铵盐和钠盐。

[0039] 在表面活性剂S.7组中,优选(聚)乙氧基化二-或三-苯乙烯基苯酚硫酸的铵盐、碱金属盐和碱土金属盐,特别是具有5-50个,特别是10-50或15-50个氧化乙烯重复单元的那些。特别合适的(聚)乙氧基化二-或三-苯乙烯基苯酚硫酸盐的实例为获自Rhodia的**Soprophor®4D384**等。

[0040] 在表面活性剂S.8组中,优选磺基琥珀酸二(C₆-C₁₂烷基)酯的铵盐和碱金属盐,其中C₆-C₁₂烷基为6-12个碳原子的直链或支化烷基,例如正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十二烷基、2-己基、2-庚基、2-辛基、2-壬基和2-乙基己基。优选使用磺基琥珀酸二辛酯的碱金属盐,其中辛基结构部分可为直链或支化的且其中所述碱金属选自钠和钾。特别合适的实例为**Aerosol®0TB**(Cytec)等。

[0041] 在表面活性剂S.11组中,优选(聚)乙氧基化二-或三-苯乙烯基苯酚磷酸酯的铵盐

和碱金属盐,特别是具有5-50个,特别是10-50或15-50个氧化乙烯重复单元的那些。

[0042] 在表面活性剂S.12组中,所述芳基磺酸可例如为苯酚磺酸或萘磺酸,其未被取代或被一个或多个,例如1、2、3或4个C₁-C₂₀烷基取代。在优选实施方案中,表面活性剂S.12为萘磺酸和甲醛的反应产物(缩合物)的碱金属盐或碱土金属盐;特别合适的实例为**Morwet® D425**(Akzo Nobel)。在另一优选实施方案中,表面活性剂S.12为苯酚磺酸、甲醛和脲的反应产物(缩合物)的碱金属盐或碱土金属盐;特别合适的实例为**Wettol® D1**或**Vultamol® DN**(BASF SE)。

[0043] 在本发明的非常优选的实施方案中,步骤a)的含水组合物中所含的表面活性剂包含至少一种具有至少一个硫酸根、磺酸根、磷酸根或膦酸根的阴离子表面活性剂,特别是至少一种选自组S.3、S.6、S.7、S.8、S.9、S.10、S.11和S.12,尤其是选自组S.3、S.7、S.11和S.12的阴离子表面活性剂,和至少一种与其不同的表面活性剂,特别是非离子乳化剂或非离子聚合物型表面活性剂。如果步骤a)的含水组合物包含至少一种阴离子表面活性剂和至少一种其他表面活性剂的组合,则阴离子表面活性剂与其他表面活性剂的重量比优选为1:10-10:1,特别为1:5-5:1。

[0044] 其他表面活性剂还为非离子聚合物型表面活性剂、含羧酸根的聚合物型表面活性剂和非离子乳化剂,例如:

[0045] S.13 包含接枝在聚合物主链上的聚C₂-C₄氧化烯结构部分,特别是聚氧化乙烯结构部分PEO的接枝或梳状共聚物;

[0046] S.14 包含呈聚合形式的(i)C₃-C₅单烯属不饱和羧酸单体和(ii)具有在20°C和1013毫巴下不超过60g/1水溶解度的疏水性单体的共聚物;

[0047] S.15 包含至少一个聚氧化乙烯结构部分PEO和至少一个衍生自C₃-C₁₀氧化烯和/或氧化苯乙烯的聚醚结构部分PAO的非离子嵌段共聚物,特别是聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物;

[0048] S.16 聚乙二醇-C₁-C₂₂烷基醚、聚乙二醇/聚丙二醇-C₁-C₂₂烷基醚,特别是直链或支化C₈-C₂₀链烷醇的聚乙氧基化物和聚乙氧基化物-共聚-丙氧基化物,更优选聚乙氧基化C₈-C₂₂脂肪醇和聚乙氧基化C₈-C₂₂烷基合成醇,例如聚乙氧基化月桂醇、聚乙氧基化异十三烷醇、聚乙氧基化鲸蜡醇、聚乙氧基化硬脂醇,月桂醇的聚乙氧基化物-共聚-丙氧基化物、鲸蜡醇的聚乙氧基化物-共聚-丙氧基化物、异十三烷醇的聚乙氧基化物-共聚-丙氧基化物、硬脂醇的聚乙氧基化物-共聚-丙氧基化物,及其酯,例如乙酸酯;

[0049] S.17 聚乙二醇芳基醚和聚乙二醇/聚丙二醇芳基醚,特别是单-或二-C₁-C₁₆烷基酚的聚乙氧基化物和聚乙氧基化物-共聚-丙氧基化物,例如壬基酚、癸基酚、异癸基酚、十二烷基酚或异十三烷基酚的聚乙氧基化物和聚乙氧基化物-共聚-丙氧基化物,及其酯,例如乙酸酯;

[0050] S.18 C₆-C₂₂烷基葡萄糖苷和C₆-C₂₂烷基聚葡萄糖苷;

[0051] S.19 多元醇与C₆-C₂₂链烷酸的偏酯,特别是甘油的单-和二酯以及脱水山梨糖醇的单-、二-和三酯,例如甘油单硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇三硬脂酸酯;

[0052] S.20 C₆-C₂₂烷基葡萄糖苷的聚乙氧基化物和C₆-C₂₂烷基聚葡萄糖苷的聚乙氧基化物;

- [0053] S.21 C₆–C₂₂脂肪胺的聚乙氧基化物和聚乙氧基化物-共聚-丙氧基化物；
- [0054] S.22 C₆–C₂₂脂肪酸的聚乙氧基化物和聚乙氧基化物-共聚-丙氧基化物以及羟基-C₆–C₂₂脂肪酸的聚乙氧基化物和聚乙氧基化物-共聚-丙氧基化物；
- [0055] S.23 多元醇与C₆–C₂₂链烷酸的偏酯的聚乙氧基化物，特别是甘油单酯和二酯的聚乙氧基化物以及脱水山梨糖醇单-、二-和三酯的聚乙氧基化物，例如甘油单硬脂酸酯的聚乙氧基化物、脱水山梨糖醇单油酸酯的聚乙氧基化物、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯的聚乙氧基化物和脱水山梨糖醇三硬脂酸酯的聚乙氧基化物；
- [0056] S.24 植物油或动物脂肪的聚乙氧基化物，例如玉米油乙氧基化物、蓖麻油乙氧基化物、牛油乙氧基化物；
- [0057] S.25 脂肪族胺、脂肪族酰胺或脂肪酸二乙醇酰胺的聚乙氧基化物；
- [0058] S.26 单-、二-和三-苯乙烯基苯酚的聚乙氧基化物和聚乙氧基化物-共聚-丙氧基化物，及其酯，例如乙酸酯；和
- [0059] 术语聚乙二醇、聚乙氧基化物和聚乙氧基化物是指衍生自氧化乙烯的聚醚基团。同样地，术语聚乙氧基化物-共聚-丙氧基化物是指衍生自氧化乙烯和氧化丙烯的混合物的聚醚基团。因此，聚乙氧基化物具有式[CH₂CH₂O]的重复单元，而聚乙氧基化物-共聚-丙氧基化物具有式[CH₂CH₂O]和[CH(CH₃)CH₂O]的重复单元。取决于氧化烯重复单元的数量，非离子表面活性剂S.16、S.17和S.20–S.26可属于非聚合物型表面活性剂(乳化剂)的组或属于聚合物型表面活性剂的组。在这些组的表面活性剂中，该类重复单元的数量通常为2–200，特别为3–100，尤其为3–50。组S.18和S.19的表面活性剂属于非离子乳化剂。
- [0060] 在其他表面活性剂中，优选组S.13、S.15和S.26的那些及其混合物。
- [0061] 优选的组S.13的接枝或梳状共聚物优选包含呈聚合形式的如下单体：
- [0062] (i) 至少一种具有经由酯连接键或醚连接键与可聚合烯属不饱和双键连接的低聚或聚C₂–C₄氧化烯基团，特别是低聚或聚氧化乙烯基团的单体，特别是低聚或聚C₂–C₄氧化烯的酯，尤其是低聚或聚氧化乙烯与C₃–C₅单烯属不饱和羧酸单体如丙烯酸或甲基丙烯酸的酯，或低聚或聚C₂–C₄氧化烯单C₁–C₄烷基醚的酯，尤其是低聚或聚氧化乙烯单C₁–C₄烷基醚与C₃–C₅单烯属不饱和羧酸单体如丙烯酸或甲基丙烯酸的酯；
- [0063] (ii) 至少一种具有在20℃和1013毫巴下至少10g/1水溶解度的非离子单体，例如C₃–C₅单烯属不饱和羧酸单体的C₁–C₃烷基酯或羟基-C₂–C₄烷基酯，例如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸2–羟乙酯、丙烯酸2–或3–羟丙酯、甲基丙烯酸2–羟乙酯和甲基丙烯酸2–或3–羟丙酯；
- [0064] (iii) 任选的C₃–C₅单烯属不饱和羧酸单体，例如丙烯酸、甲基丙烯酸或马来酸。
- [0065] 根据另一优选实施方案，组S.13的接枝或梳状共聚物优选包含作为聚合物主链的聚C₂–C₄氧化烯基团，特别是聚氧化乙烯基团和选自C₂–C₁₀链烷酸的乙烯基酯，特别是C₂–C₆链烷酸的乙烯基酯，例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯或己酸乙烯酯的聚合单体的聚合物侧链。
- [0066] 组S.13的接枝或梳状共聚物的重均分子量优选为5000–800000g/mol，特别为7500–600000g/mol，尤其为10000–400000g/mol。组S.13的接枝或梳状共聚物优选为未交联的。在表面活性剂S.13的特定实施方案中，所述接枝或梳状聚合物包含呈聚合形式的甲基丙烯酸甲酯和聚氧化乙烯单甲基醚与甲基丙烯酸的酯以及任选的甲基丙烯酸或者由其组

成,例如在具有CAS号1000934-04-1的共聚物(其可作为**Tersperse®** 2500商购获得)中或者在具有CAS号119724-54-8的共聚物(其可作为**Atlox®** 4913商购获得)中。在表面活性剂S.13的另一特定实施方案中,所述接枝或梳状聚合物包含聚氧化乙烯主链,其上键接有一个或多个C₂-C₆链烷酸的聚合单元(特别是乙酸乙烯酯的聚合单元)的聚合物侧链。这些聚合物已作为聚合物添加剂描述在W02007/138053,特别是第5页第14行至第10页第25行,和W02011/110481中。全文引用W02007/138053和W02011/110481二者。

[0067] 优选的组S.14的聚合物型表面活性剂为包含呈聚合形式的如下单体的那些:(i)至少一种C₃-C₅单烯属不饱和羧酸单体,和(ii)至少一种疏水性单体,其优选具有至多30g/1的水溶解度。合适的C₃-C₅单烯属不饱和羧酸单体特别为丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、富马酸和衣康酸。优选的疏水性单体选自乙烯基芳族单体,例如苯乙烯类单体和C₂-C₁₂单烯烃。优选地,聚合物型表面活性剂S.14包含呈聚合形式的如下单体:(i)至少一种C₃-C₅单烯属不饱和羧酸单体,特别是丙烯酸或甲基丙烯酸,和(ii)至少一种选自苯乙烯类单体和C₂-C₁₂单烯烃的疏水性单体。酸单体与疏水性单体的重量比优选为10:1-1:3,优选为5:1-1:2。表面活性剂S.14的特别合适的实例为**Atlox® Metasperse 500L**(Uniqema)等。

[0068] 表面活性剂类别S.15的非离子嵌段共聚物包含至少一个聚氧化乙烯结构部分PEO和至少一个疏水性聚醚结构部分PAO(其通常衍生自一种或多种C₃-C₁₀氧化烯)。所述PAO结构部分通常包含至少3个,优选至少5个,特别是10-100个衍生自一种或多种C₃-C₁₀氧化烯,例如氧化丙烯、1,2-氧化丁烯、顺-或反-2,3-氧化丁烯或氧化异丁烯、1,2-氧化戊烯、1,2-氧化己烯、1,2-氧化癸烯和氧化苯乙烯(其中优选C₃-C₄氧化烯)的重复单元(数均)。优选地,所述PAO结构部分包含至少50重量%,更优选至少80重量%衍生自氧化丙烯的重复单元。所述PEO结构部分通常包含至少3个,优选至少5个,更优选至少10个衍生自氧化乙烯的重复单元(数均)。PEO结构部分与PAO结构部分的重量比(PEO:PAO)通常为1:10-10:1,优选为1:10-2:1,更优选为2:8-7:3,特别为3:7-6:4。优选具有大于1200至100000道尔顿,优选2000-60000道尔顿,更优选2500-50000道尔顿,特别是3000-20000道尔顿的数均分子量M_n的那些表面活性剂c25)。一般而言,PEO结构部分和PAO结构部分占非离子嵌段共聚物表面活性剂S.15的至少80重量%,优选至少90重量%,例如90-99.5重量%。合适的表面活性剂S.15例如描述在W02006/002984中,特别是具有其中所给的式P1至P5的那些。

[0069] 此处所述的组S.15的非离子嵌段共聚物表面活性剂可例如以如下商品名商购获得:**Pluronic®**,例如**Pluronic® P 65、P84、P 103、P 105、P 123, Pluronic PE 3500、PE 4300、PE 4400、PE 6200、PE 6400、PE 6800、PE9200、PE 9400、PE 10300、PE 10400、PE 10500**和**Pluronic® L 31、L 43、L 62、L 62LF、L 64、L 81、L 92和L 121**(BASF SE);
Pluraflo®,例如**Pluraflo® L 860、L1030和L 1060**(BASF SE);**Tetronic®**,例如**Tetronic® 704、709、1104、1304、702、1102、1302、701、901、1101、1301**(BASF SE);
Agrilan® AEC 167和**Agrilan® AEC 178**(Akros Chemicals);**Antarox® B/848**(Rhodia);**Berol® 370**和**Berol® 374**(Akzo Nobel Surface Chemistry);**Dowfax® 50C15、63N10、63N30、64N40**和**81N10**(Dow Europe);**Genapol® PF**(Clariant);

Monolan®, 例如 **Monolan® PB**、**Monolan® PC**、**Monolan® PK** (Akros Chemicals) ; **Panox® PE** (Pan Asian Chemical Corporation) ; **Symperonic®**, 例如 **Symperonic® PE/L**、**Symperonic® PE/F**、**Symperonic® PE/P**、**Symperonic® PE/T** (ICI Surfactants) ; **Tergitol® XD**、**Tergitol® XH** 和 **Tergitol® XJ** (Union Carbide) ; **Triton® CF-32** (Union Carbide) ; Teric PE Series (Huntsman) ; 和 **Witconol®**, 例如 **Witconol® APEB**、**Witconol® NS 500K** (Akzo Nobel Surface Chemistry) 等。在这些中, 优选 **Pluronic®** 和 **Pluraflow®** 嵌段共聚物, 特别合适的实例为 **Pluronic® P105** 和 **Pluraflow® 1060** 等。还特别优选数均分子量 M_N 为 1000–10000 道尔顿的聚氧化乙烯–聚氧化丙烯嵌段聚合物的单 C_1 – C_{10} 烷基醚。特别合适的实例包括 **Atlox® G 5000** (Uniqema) 、**Tergitol® XD** 等。

[0070] 在表面活性剂 S.16 组中, 优选直链 C_8 – C_{22} 链烷醇的聚乙氧基化物和聚(乙氧基化物–共聚–丙氧基化物)。同样优选 C_1 – C_{10} 链烷醇, 特别优选丁醇的聚(乙氧基化物–共聚–丙氧基化物)。在表面活性剂 c.14 中, 优选数均分子量 M_N 不超过 5000 道尔顿的那些。在表面活性剂 S.15 中, 优选数均分子量 M_N 不超过 5000 道尔顿的那些。特别优选数均分子量 M_N 为 500–5000 道尔顿的 C_1 – C_{10} 链烷醇的聚(乙氧基化物–共聚–丙氧基化物)。特别合适的实例包括 **Atlox® G 5000** (Akzo Nobel) 、**Tergitol® XD** 等。

[0071] 在组 S.26 的表面活性剂中, 苯氧基带有 1、2 或 3 个苯乙烯基结构部分和聚氧化乙烯结构部分 PEO 或聚(氧化乙烯–共聚–氧化丙烯)结构部分 PEO/PPG。所述 PEO 结构部分通常包含 5–50 个氧化乙烯基团。优选的表面活性剂 S.26 可表示为式 $(C_2H_4O)_n \cdot C_{30}H_{30}O$, 其中 n 为 5–50 的整数, 且 $C_{30}H_{30}O$ 表示三(苯乙烯基)苯酚基团。特别合适的实例为 **Soprophor® BSU** (Rhodia)。

[0072] 在本发明方法的步骤 a) 中, 提供甲霜灵, 特别是精甲霜灵的含水组合物, 其中甲霜灵以基本上溶解的形式存在。该组合物通常通过对除水之外包含至少一种表面活性剂的甲霜灵含水悬浮液进行处理直至甲霜灵基本上溶解而提供。处理可包括长时搅拌或加热或这些措施的组合。

[0073] 处理温度优选为 10–50°C, 特别为 15–40°C。甲霜灵基本上完全溶解所需的时间可通过常规实验确定, 例如通过测定清夜中的甲霜灵浓度而确定。通常需要 10 分钟至 5 小时, 特别是 30 分钟至 3 小时的时间来实现基本上完全溶解。

[0074] 除水和表面活性剂之外, 步骤 a) 中所用的含水悬浮液可包含一种或多种具有至少一个 OH 基团的脂族醇, 特别是脂族多元醇, 即具有至少 2 个 OH 基团, 例如 2、3 或 4 个 OH 基团的脂族醇。优选的脂族醇在 20°C 下为液态。优选的脂族醇在 20°C 下可与水完全混溶或者至少以至少 300g/1 的量可溶于水中。合适的脂族醇包括 C_1 – C_4 链烷醇, 例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇或 2–丁醇, 优选具有 2、3 或 4 个 OH 基团且优选具有 2–6 个碳原子的脂族多元醇, 例如乙二醇、丙二醇、甘油、二甘醇、三甘醇、二丙二醇、丁二醇、戊二醇或己二醇。在特别优选的实施方案中, 所述脂族醇为甘油或丙二醇。所述含水组合物中的脂族醇的浓度通常为 1–30 重量 %, 特别为 5–20 重量 %, 基于步骤 a) 中提供的含水制剂的总重量。

[0075] 步骤a)的含水组合物或步骤b)的含水悬浮液可包含其他农药PC*,其满足至少一个如下要求。其他农药PC*:

[0076] i) 可溶于水中,即其溶解度足以在20°C下实现完全溶解;和/或

[0077] ii) 其具有高于100°C,特别是至少110°C的熔点。

[0078] 本文所指的熔点是根据DIN EN ISO 11357-1:2009通过差示扫描量热法测得的熔点。

[0079] 在本发明的特定实施方案中,其他农药PC*仅微溶于水中,即其在水中的溶解度为在20°C下在去离子水中至多5g/1,特别是至多1g/1,尤其是至多0.5g/1。

[0080] 合适的农药PC*例如为戊叉唑菌、氟唑菌酰胺(*fluxapyroxad*)、啶酰菌胺(*boscalid*)、环戊唑菌(*metconazole*)、烯酰吗啉(*dimethomorph*)、丙氯灵(*prochloraz*)、甲基托布津(*thiophanate-methyl*)、异丙定(*iprodione*)、氧唑菌(*epoxiconazole*)、丁苯吗啉(*fenpropimorph*)、百菌清(*chlorothalonil*)、氟噁菌(*fludioxonil*)、丙硫菌唑(*prothioconazole*)、戊唑醇(*tebuconazole*)、丙环唑(*propiconazole*)、福美双(*thiram*)、代森联(*metiram*)、二噻农(*dithianon*)、代森锰锌(*mancozeb*)、醚菌胺(*dimoxystrobin*)、唑嘧菌胺(*ametoctradin*)、锐劲特(*fipronil*)、氯虫苯甲酰胺(*rynaxypyrr*)、噻虫嗪(*thiametoxam*)、噻虫胺(*clothianidin*)、噻虫啉(*thiacloprid*)、吡虫啉(*imidacloprid*)和呋虫胺(*dinotefuran*)。

[0081] 在本发明的特定实施方案中,其他农药PC*为戊叉唑菌。

[0082] 在本发明的另一特定实施方案中,其他农药PC*为啶酰菌胺。

[0083] 在本发明的又一特定实施方案中,其他农药PC*为氟唑菌酰胺。

[0084] 在本发明的又一特定实施方案中,其他农药PC*为烯酰吗啉。

[0085] 存在的话,所述含水组合物中的其他农药PC*的浓度优选0.2-30重量%,特别为0.5-20重量%,尤其为1-15重量%,基于步骤a)中所用组合物的总重量。特别地,甲霜灵与其他有机农药化合物PC*的重量比为0.1-25:1,更特别地为0.2:1-5:1,尤其为0.3:1-1:2。

[0086] 如果农药化合物PC*是微水溶性的,则其以悬浮颗粒的形式存在于所述含水组合物以及最终的配制剂中。此时,农药化合物PC*的重均粒径优选为0.5-10μm,特别为1-5μm,通过光散射测定。优选地,粒度分布的D₉₀值小于10μm,即至少90重量%的农药化合物PC*颗粒具有小于10μm的粒度。农药PC*在所述含水组合物中的粒度分布可通过在20°C下对水稀释组合物进行准弹性光散射而测定。高度稀释组合物的准弹性光散射可根据CIPAC MT 187或ISO 13320-1:1999中所述的方法进行。稀释取决于在特定颗粒浓度水平下获得的光遮挡值,从而产生可接受的信噪比,且所需的稀释率可通过常规实验确定。

[0087] 步骤a)的含水组合物可通过标准程序而制备,例如通过将所述一种或多种表面活性剂的水溶液(其可包含一种或多种脂族醇)与包含甲霜灵的含水悬浮液混合而制备。所述含水悬浮液可进一步包含一种或多种如上文所定义的农药PC*。

[0088] 在步骤b)之前、之中或之后,可在最终配制剂中包含一种或多种其他成分,包括影响流动行为的添加剂、消泡剂、着色剂和生物杀伤剂,其防止由微生物如细菌或真菌对配制剂的侵染所造成的败坏。

[0089] 影响配制剂的流动行为的添加剂也称为增稠剂。增稠剂也可有助于稳定最终配制剂以免结块。就此而言,可提及例如基于多糖的商业增稠剂,例如甲基纤维素、羧甲基纤维

素、羟丙基纤维素 (**Klucel**[®] 等级)、黄原胶 (可例如以 **Kelzan**[®] 等级由 Kelco 商购获得或以 **Rhodopol**[®] 等级由 Rhodia 商购获得), 合成聚合物如丙烯酸聚合物 (**Carbopol**[®] 等级)、聚乙烯醇 (例如获自 Kuraray 的 **Mowiol**[®] 和 **Poval**[®] 等级) 或聚乙烯基吡咯烷酮、硅酸或层状硅酸盐如蒙脱土、凹凸棒土和膨润土, 其可经疏水化 (以 **Attaclay**[®] 等级和 **Attaflow**[®] 等级由 BASF SE 商购获得; 或者以 **Veegum**[®] 等级和 Van **Gel**[®] 等级由 R.T.Vanderbilt 商购获得)。多糖基增稠剂, 尤其是黄原胶是优选的增稠剂。最终配制剂中的增稠剂浓度基于该最终配制剂的总重量通常不超过 2 重量 %, 优选为 0.01-5 重量 %, 特别为 0.02-3 重量 %, 尤其为 0.05-2 重量 %, 基于该最终配制剂的总重量。优选地, 增稠剂, 尤其是多糖基增稠剂包含在步骤 a) 中提供的组合物中, 即在本发明方法的步骤 b) 之前。然而, 增稠剂也可随后包含。

[0090] 消泡剂 (也称为去沫剂) 可包含在步骤 a) 的组合物中或者添加至最终配制剂中。合适消泡剂的实例包括例如聚硅氧烷乳液 (例如 Wacker 的 **Drewplus**[®] 等级 **Silikon**[®] SRE, 或 Rhodia 的 **Rhodorsil**[®])、长链醇、脂肪酸、有机氟化合物及其混合物。一般而言, 消泡剂以获得基于最终配制剂的总重量为 0.01-1 重量 %, 特别为 0.02-0.5 重量 % 的浓度的量使用。

[0091] 可加入生物杀伤剂以稳定所述配制剂以防微生物侵袭。合适的生物杀伤剂例如基于异噻唑啉酮, 例如以商品名 **Mergal**[®] K10、**Proxel**[®] 等级由 Avecia (或 Arch) 销售的化合物或以 **Acticide**[®] 等级如 **Acticide**[®] MBS 或 **Acticide**[®] RS 由 Thor Chemie 销售的化合物和以 **Kathon**[®] 等级如 **Kathon**[®] MK 由 Rohm&Haas 销售的化合物。一般而言, 生物杀伤剂可包含在步骤 a) 的组合物中或添加至最终配制剂中。一般而言, 生物杀伤剂以获得基于最终配制剂的总重量为 0.01-1 重量 %, 特别为 0.02-0.5 重量 % 的浓度的量使用。

[0092] 本发明的配制剂还可任选包含着色剂如颜料或染料, 特别是当所述组合物预期用于种子处理目的时。适于种子处理配制剂的颜料或染料为颜料蓝 15:4、颜料蓝 15:3、颜料蓝 15:2、颜料蓝 15:1、颜料蓝 80、颜料黄 1、颜料黄 13、颜料红 112、颜料红 48:2、颜料红 48:1、颜料红 57:1、颜料红 53:1、颜料橙 43、颜料橙 34、颜料橙 5、颜料绿 36、颜料绿 7、颜料白 6、颜料棕 25、碱性紫 10、碱性紫 49、酸性红 51、酸性红 52、酸性红 14、酸性蓝 9、酸性黄 23、碱性红 10、碱性红 108。一般而言, 着色剂可包含在步骤 a) 的组合物中或添加至最终配制剂中。一般而言, 着色剂以获得基于最终配制剂的总重量为 1-15 重量 %, 特别为 5-10 重量 % 的浓度的量使用。

[0093] 然后将步骤 a) 的组合物与有机农药化合物 PC 的悬浮液混合。合适的农药化合物 PC 为具有在 20°C 下在水中至多 1g/1, 特别是在 20°C 下至多 0.5g/1 溶解度和 40-100°C, 特别是 50-95°C 熔点的那些。

[0094] 合适农药化合物 PC 的实例包括但不限于唑菌胺酯、烯菌灵 (imazalil)、吗菌灵乙酸酯 (dodemorph acetate)、二甲嘧菌胺 (pyrimethanil)、噁唑 (difenoconazole)、环戊

唑醇(ipconazole)、肟菌酯(trifloxystrobin)、氰菌胺(fenoxanil)、萎锈灵(carboxin)、苯菌酮(metrafenone)和吡虫清(acetamiprid)。

[0095] 在本发明的特别优选的实施方案中,农药化合物PC为唑菌胺酯。

[0096] 在本发明的尤其优选的实施方案中,农药化合物PC为唑菌胺酯且农药化合物PC*选自啶酰菌胺、氟唑菌酰胺、烯酰吗啉和戊叉唑菌。

[0097] 在有机农药PC的悬浮液中,有机农药PC的浓度通常为1-50重量%,特别为2-40重量%,尤其为5-20重量%,基于所述悬浮液的重量。有机农药PC的悬浮液可额外包含一种或多种如上文所定义的农药化合物PC*。此时,有机农药PC的浓度基于所述悬浮液的重量通常为1-40重量%,特别为2-35重量%,尤其为5-15重量%,而有机农药PC*的浓度基于所述悬浮液的重量通常为1-40重量%,特别为2-35重量%,尤其为5-15重量%。此时,农药化合物PC和PC*的总浓度通常为1-50重量%,特别为2-40重量%,尤其为5-20重量%,基于所述悬浮液的重量。

[0098] 原则上,可使用农药化合物PC的任何含水悬浮液。该悬浮液可任选包含一种或多种上述表面活性剂,特别是表面活性剂S.3、S.6、S.7、S.8、S.9、S.10、S.11、S.12、S.13、S.15和S.26组,特别是至少一种具有至少一个硫酸根、磺酸根、磷酸根或膦酸根的阴离子表面活性剂,例如选自表面活性剂S.3、S.6、S.7、S.8、S.9、S.10、S.11或S.12组,特别是选自组S.3、S.7或S.12的阴离子表面活性剂,其任选与至少一种如上文所定义且特别是选自组S.13-S.26,特别是组S.13、S.15和S.26的其他表面活性剂组合。

[0099] 农药化合物PC悬浮液中的表面活性剂浓度基于所述悬浮液中所含的农药PC的重量例如为1-50重量%,特别为2-30重量%,或者基于农药化合物PC的悬浮液为0.2-20重量%,特别为0.5-10重量%。如果农药化合物PC的悬浮液还包含农药化合物PC*,则农药化合物PC和PC*的悬浮液中的表面活性剂浓度基于该悬浮液中所含的农药化合物PC的总重量为例如1-50重量%,特别为2-30重量%,或者基于农药化合物PC的悬浮液为0.3-30重量%,特别为0.7-15重量%。

[0100] 由于农药化合物PC是微水溶性的,其以悬浮颗粒的形式存在于所述含水悬浮液和最终的制剂中。农药化合物PC的重均粒径优选为0.5-10 μm ,特别为1-5 μm ,通过光散射测定。优选地,农药化合物PC悬浮液的粒度分布的D₉₀值小于10 μm 。所述含水组合物中的农药PC的粒度分布可通过在20°C下对水稀释组合物进行准弹性光散射而测定。高度稀释组合物的准弹性光散射可根据CIPAC MT 187或ISO 13320-1:1999中所述的方法进行。稀释取决于在特定颗粒浓度水平下获得的光遮挡值,从而产生可接受的信噪比,且所需的稀释率可通过常规实验确定。

[0101] 该农药的合适悬浮液可商购获得且已描述在现有技术如W02011/006896中,或者其可通过W02011/006896(参考其全文)中所述的方法制备。

[0102] 有机农药化合物PC的含水悬浮液与甲霜灵的含水组合物的混合可通过含水悬浮液或水溶液的常规混合方法实现。一般而言,混合在合适的混合设备,例如搅拌釜混合器中进行,或者通过使用溶解器进行。混合通常在5-40°C,特别是10-30°C的温度下进行。优选地,所述悬浮液与步骤a)的含水组合物的混合在低于农药化合物PC熔点的温度下,特别是在比农药化合物PC熔点低至少15K,尤其是至少20K的温度下进行。

[0103] 所述悬浮液与在步骤a)中制得的甲霜灵组合物的相对量通常以获得甲霜灵与农

药化合物PC的所需比例的方式选择。优选地,有机农药化合物PC的含水悬浮液以使得甲霜灵与其他有机农药化合物PC的重量比为0.1-25,特别为0.2:1-5:1,尤其为0.3:1-2:1%的量使用。

[0104] 由此获得的配制剂包含甲霜灵,特别是精甲霜灵,至少一种如上文所定义的农药化合物PC,特别是唑菌胺酯,和任选的一种或多种其他农药化合物PC*,其他农药化合物PC*如上文所定义且特别地选自戊叉唑菌、氟唑菌酰胺、啶酰菌胺、环戊唑菌、烯酰吗啉、丙氯灵、甲基托布津、异丙定、氧唑菌、丁苯吗啉、百菌清、氟恶菌、丙硫菌唑、戊唑醇、丙环唑、福美双、代森联、二噻农、代森锰锌、醚菌胺、唑嘧菌胺、锐劲特、氯虫苯甲酰胺、噻虫嗪、噻虫胺、噻虫啉、吡虫啉和呋虫胺,尤其是选自戊叉唑菌、氟唑菌酰胺和啶酰菌胺。

[0105] 在最终配制剂中,甲霜灵的浓度通常为至少0.2重量%,优选至少0.3重量%,特别是至少0.5重量%,基于所述配制剂的总重量。该浓度通常不超过5重量%,优选为0.2-5重量%,特别为0.3-3重量%,尤其为0.5-2重量%,基于所述配制剂的总重量。

[0106] 在最终配制剂中,低熔点农药化合物PC的浓度优选为0.2-15重量%,特别为5-10重量%,基于最终配制剂的总重量。其他农药化合物PC与甲霜灵的重量比优选为0.1:1-25:1,特别为0.2:1-5:1,尤其为0.3:1-2:1。

[0107] 在最终配制剂中,所述至少一种表面活性剂的浓度优选为0.5-20重量%,特别为1-15重量%,基于最终配制剂的总重量。

[0108] 在最终配制剂中,存在的话,其他农药化合物PC*的浓度优选为0.1-25重量%,特别为0.2-15重量%,尤其为1-10重量%,基于最终配制剂的总重量。其他农药化合物PC*与甲霜灵的重量比优选为0.1:1-25:1,特别为0.2:1-5:1,尤其为0.3:1-2:1。

[0109] 在最终配制剂中,存在的话,所述脂族醇的浓度通常为1-30重量%,特别为2-20重量%,基于最终配制剂的总重量。

[0110] 在最终配制剂中,存在的话,增稠剂的浓度通常为0.01-5重量%,特别为0.02-3重量%,尤其为0.05-2重量%,基于最终配制剂的总重量。

[0111] 在最终配制剂中,水的量通常为至少50重量%,特别为至少70重量%,基于所述配制剂的总重量。本领域技术人员清楚水的量取决于所述配制剂中所含的其他成分的量且所有成分的相对量加合总计为100重量%。

[0112] 此外,最终配制剂可包含一种或多种添加剂,例如一种或多种生物杀伤剂、一种或多种着色剂和/或一种或多种消泡剂,优选以上文所给的量。

[0113] 本发明的配制剂可特别用于防治有害真菌。取决于其他农药PC和任选存在的其他农药PC*,可防治大量有害真菌。通过本发明方法获得的配制剂可直接使用或者可用水将其稀释至所需的施用率,这取决于所需的目的以及其他农药PC和任选存在的其他农药PC*。本发明的配制剂在种子处理应用中特别有用。

[0114] 下文实施例将进一步阐释本发明。

[0115] 分析法:

[0116] 含水悬浮液和最终配制剂的粒度在合适的水稀释液上通过在22°C(环境温度)下使用Malvern Mastersizer 2000或3000根据ISO 13320-1:1999(E)方法对水稀释液进行激光散射而测定。粒度分布通过使用Fraunhofer模型解析试样的散射谱而计算。

[0117] 湿筛余物根据CIPAC程序59.3使用具有150μm和45μm筛目的筛测定。

- [0118] 使用常规偏光显微镜来观察农药化合物材料的结晶度和粒度。
- [0119] 材料
- [0120] 表面活性剂S1:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸和(甲氧基聚乙二醇)甲基丙烯酸酯的梳状聚合物,于1:1丙二醇/水混合物中的33%溶液(例如以**Atlox®** 4913由Croda商购获得或者以Tersperse 2500由Huntsman商购获得);
- [0121] 表面活性剂S2:乙氧基化三苯乙烯基苯酚的半硫酸酯的铵盐(获自Solvay的Soprophor 4D384或获自Huntsman的Tersperse 2218);
- [0122] 表面活性剂S3:萘-甲醛缩合物的钠盐(**Morwet®** D425,Akzo Nobel或获自Huntsman的Tersperse 2200);
- [0123] 表面活性剂S4:苯酚磺酸-脲-甲醛缩合物的钠盐(Wettol D1或Vultamol DN,BASF SE);
- [0124] 表面活性剂S5:聚(乙二醇嵌段-丙二醇嵌段-聚乙二醇)(Pluronic PE10500);
- [0125] 表面活性剂S6:乙酸乙烯酯在聚乙二醇上的接枝聚合物(例如以BASF SE的Sokalan PG 101商购获得);
- [0126] 表面活性剂S7:乙氧基化三苯乙烯基苯酚磷酸酯的钠盐(获自Solvay的Soprophor FLK);
- [0127] 增稠剂1:黄原胶,**Kelzan®** S(Kelco);
- [0128] 增稠剂溶液:黄原胶在含0.7重量%生物杀伤剂的水中的2重量%水溶液;
- [0129] 消泡剂:硅基消泡剂,获自Wacker的Silicon SRE-PFL;
- [0130] 生物杀伤剂:异噻唑啉酮基生物杀伤剂:Thor的**Acticide®** mbs。
- [0131] 制备实施例1:
- [0132] 预混物1:19.2重量%戊叉唑菌和12.6重量%精甲霜灵在水中的悬浮液
- [0133] 向34kg水中添加9,3kg甘油、2.8kg表面活性剂1、1.9kg表面活性剂2、15.9kg戊叉唑菌、9.4kg甲霜灵和1.9kg消泡剂。将由此获得的混合物在机械磨中研磨,随后在珠磨机中研磨,直至通过激光散射测得的粒度分布显示D₉₀值小于4μm。
- [0134] 制备实施例2:
- [0135] 预混物2:唑菌胺酯与下列组分的含水悬浮液:
- [0136] 增稠剂1:18.4重量%
- [0137] 水:65.2重量%
- [0138] 甘油:10.9重量%
- [0139] 表面活性剂S1:3.2重量%
- [0140] 表面活性剂S2:1.1重量%
- [0141] 消泡剂:0.48重量%
- [0142] 生物杀伤剂:0.19重量%
- [0143] 黄原胶:0.28重量%
- [0144] 在第一步骤中,用28重量%水(相对于预混物中的总水量)、全部表面活性剂、甘油和35%增稠剂(相对于研磨料总重量)制备唑菌胺酯的浓缩研磨料。将所述混合物在两个步骤中研磨;首先在机械磨中研磨,直至在150μm湿筛上的保留物<5%,随后在珠磨机中研

磨,直至根据上述程序通过激光散射(例如在Malvern Mastersizer上)测得的粒度分布显示D₉₀<4μm。在随后步骤中添加呈2%水溶液形式的黄原胶以及生物杀伤剂和剩余的水。制备实施例3:

[0145] 预混物3:22.6重量%戊叉唑菌和12.3重量%精甲霜灵在水中的悬浮液

[0146] 类似于制备实施例1中对预混物1所给的程序制备预混物3。预混物的全部组成如下:

[0147] 水:45.9重量%

[0148] 甘油:12.5重量%

[0149] 表面活性剂S7:2.5重量%

[0150] 表面活性剂S1:3.8重量%

[0151] 戊叉唑菌:22.6重量%

[0152] 甲霜灵:12.3重量%

[0153] 消泡剂:0.4重量%

[0154] 制备实施例4:

[0155] 预混物4:唑菌胺酯的含水悬浮液

[0156] 类似于制备实施例2中对预混物2所给的程序制备预混物4。预混物的全部组成如下:

[0157] 唑菌胺酯(100%):36.0重量%

[0158] 水:34.3重量%

[0159] 甘油:21.0重量%

[0160] 表面活性剂S1:6.2重量%

[0161] 表面活性剂S7:2.2重量%

[0162] 消泡剂:0.3重量%

[0163] 制备实施例5:

[0164] 预混物5:22.6重量%戊叉唑菌和12.3重量%精甲霜灵在水中的悬浮液

[0165] 类似于制备实施例1中对预混物1所给的程序制备预混物5。预混物的全部组成如下:

[0166] 水:45.9重量%

[0167] 甘油:12.5重量%

[0168] 表面活性剂S4:2.5重量%

[0169] 表面活性剂S5:3.8重量%

[0170] 戊叉唑菌:22.6重量%

[0171] 甲霜灵:12.3重量%

[0172] 消泡剂:0.4重量%

[0173] 制备实施例6:

[0174] 预混物6:唑菌胺酯的含水悬浮液

[0175] 类似于制备实施例2中对预混物2所给的程序制备预混物6。预混物的全部组成如下:

[0176] 唑菌胺酯(100%):36.0重量%

[0177] 水:34.3重量%

[0178] 甘油:21.0重量%

[0179] 表面活性剂S5:6.2重量%

[0180] 表面活性剂S4:2.2重量%

[0181] 消泡剂:0.3重量%

[0182] 实施例1:

[0183] 将300g水装入容器中,随后添加22g表面活性剂1、6g表面活性剂2、98.9g甘油、1.9g消泡剂、1.4g生物杀伤剂、80g预混物1、200g着色剂淤浆和190g增稠剂水溶液。通过用溶解盘($\Phi = 60\text{mm}$)在600rpm和25°C下搅拌至少1小时直至甲霜灵完全溶解(通过测量液相的浊度确定或视觉确定)而将所述混合物均化。

[0184] 然后添加92.7g预混物2,随后添加水至1L。将所述混合物温热至35°C并用溶解盘($\Phi = 60\text{mm}$)在600rpm下再搅拌1小时。

[0185] 将由此获得的配制剂分成2个试样,将其在20±2°C下分别储存2小时和72小时。然后分析配制剂的粒度分布和湿筛余物。结果汇总在表1中。

[0186] 表1:

	2小时	72小时
[0187] D₅₀[μm]	1.3	1.3
D₉₀[μm]	3.6	3.3
湿筛150μm[重量%]	<0.01	<0.01
[0188] 湿筛45μm[重量%]	<0.01	<0.01

[0189] 对比实施例1:

[0190] 将80g预混物1与92.7g预混物2混合,温热至35°C,并在600rpm下搅拌1小时。然后添加200g着色剂淤浆、190g增稠剂水溶液、22g表面活性剂1、98.9g甘油、6g表面活性剂2、1.9g消泡剂、0.1g生物杀伤剂和加至1L总体积的水。将所述混合物在500rpm和25°C下用溶解盘($\Phi = 60\text{mm}$)搅拌1小时。

[0191] 分析由此获得的配制剂的粒度分布。结果汇总在表2中:

[0192] 表1:

D ₅₀ [μm]	53
D ₉₀ [μm]	102

[0194] 实施例2:

[0195] 将300g水装入容器中,随后添加22g表面活性剂1、6g表面活性剂2、98.9g甘油、1.9g消泡剂、1.4g生物杀伤剂、80g预混物1、200g着色剂淤浆和170g增稠剂水溶液。用溶解盘($\Phi = 60\text{mm}$)在1000rpm和25°C下将所述混合物均化1小时,直至甲霜灵完全溶解。

[0196] 然后添加92.7g预混物2和至1L总体积的水,并用溶解盘($\Phi = 60\text{mm}$)在1000rpm和25°C下将所述混合物均化10分钟。

[0197] 将由此获得的配制剂分成3个试样,将其在500rpm下分别在20°C、30°C和40°C下搅

拌1小时。然后分析所述配制剂的粒度分布、湿筛余物且进行光学显微镜分析。将所述配制剂分别在20℃、30℃和40℃下储存6天并再次分析。结果汇总在表3中。

[0198] 表3:

	20°C	30°C	40°C
1小时后			
D ₉₀ [μm]	2.9	3.2	3.0
湿筛150μm[重量%] ¹⁾	0	0	0
显微镜分析	无晶体	无晶体	少量晶体<10μm
6天后			
D ₉₀ [μm]	2.9	3.2	3.0
湿筛150μm[重量%] ¹⁾	0	0	0
湿筛45μm[重量%] ¹⁾	<0.01	<0.01	0.02
显微镜分析	无晶体	少量附聚物	少量晶体, <15μm

[0201] 1) 基于配制剂中所含的活性成分

[0202] 对比实施例2:

[0203] 将80g预混物1与92.7g预混物2混合, 将所述混合物用溶解盘(Φ=60mm)在800rpm和25℃下均化10分钟。

[0204] 将由此获得的配制剂分成3个试样, 将其在500rpm下分别在20℃、30℃和40℃下搅拌1小时。然后分析所述配制剂的粒度分布、湿筛余物且进行光学显微镜分析。将所述配制剂分别在20℃、30℃和40℃下储存6天并再次分析。结果汇总在表4中。

[0205] 表4:

	20°C	30°C	40°C
1小时后			
D ₉₀ [μm]	3.0	2.9	2.8
湿筛150μm[重量%] ¹⁾	<0.01	<0.01	0.05
显微镜分析	无晶体	附聚物	少量大晶体
6天后			
D ₉₀ [μm]	3.3	7.7	169.4
湿筛150μm[重量%] ¹⁾	<0.01	1.48	3.49
湿筛45μm[重量%] ¹⁾	<0.01	2.04	3.74
显微镜分析	无晶体	附聚物和晶体	大晶体, 约500μm

[0207] 1) 基于配制剂中所含的活性成分

[0208] 实施例3-8

[0209] 一般程序

[0210] 在第一步骤中,制备包含20重量%各活性成分(相对于研磨料总重量)、17重量%相应表面活性剂(相对于该相应表面活性剂在最终产品中的总量)、0.5重量%消泡剂(相对于研磨料总量)和80重量%水(相对于研磨料中的总水量)的氟唑菌酰胺/唑菌胺酯研磨料。在珠磨后,添加生物杀伤剂(0.4重量%,相对于研磨料总重量)和增稠剂(0.15重量%,相对于研磨料总重量)和剩余的水。

[0211] 如下所述制备最终产品:

[0212] 将水(64重量%,相对于最终产品中的总水量)、表面活性剂(剩余量)、丙二醇(19重量%,相对于最终产品的总重量)、消泡剂(聚硅氧烷总量的92重量%)和生物杀伤剂(92.5重量%,相对于生物杀伤剂总量)组合,并在搅拌下向所述淤浆中添加甲霜灵(13.3g/1)。将所得混合物在20℃下搅拌2小时,在40℃下搅拌1小时,从而实现甲霜灵的完全溶解。然后添加其量为最终制剂中增稠剂总量的96重量%的增稠剂溶液,并将混合物再在500rpm下搅拌2小时。

[0213] 然后,添加适量的氟唑菌酰胺/唑菌胺酯研磨料,从而在最终制剂中获得16.7g/1的各活性物。最后添加剩余的30%水(相对于制剂中的总水量)。

[0214] 全部组成在下表5中给出。

[0215] 表5:制剂的全部组成

成分 ¹⁾	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
1,2-PG²⁾	200	200	200	200	200	200
生物杀伤剂	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
氟唑菌酰胺	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
甲霜灵	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
唑菌胺酯	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
S1	30	-	-	-	-	-
S2	10	-	-	20	-	-
S3	-	30	20	30	-	-
S4	-	10	10	-	10	10
S5	-	-	10	-	-	-
S6	-	-	-	-	30	100
消泡剂	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
水	751	751	751	751	751	682

成分 ¹⁾	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
增稠剂	3.1	3.1	3.1	3.0	3.1	2.5

[0218] 1) 所有量以g/l给出

[0219] 2) 1,2-PG:1,2-丙二醇

[0220] 将由此获得的配制剂在-10°C至+10°C的循环温度下储存8周,其中循环速率为12小时。然后使用150μm筛测定湿筛余物。结果汇总在表6中。

[0221] 表6:

[0222]

	C2	7	8	9	10	11
湿筛余物[%] ¹⁾	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
D ₅₀ [μm]	1.7	1.4	1.6	1.4	1.7	1.9
D ₉₀ [μm]	4.3	3.4	4.1	3.3	4.6	4.9

[0223] 实施例9:

[0224] 将37.8重量份水装入容器中,随后添加2.1重量份表面活性剂1、0.55重量份表面活性剂7、9.2重量份甘油、0.36重量份消泡剂、0.03重量份生物杀伤剂、7.6重量份预混物3、18.7重量份着色剂淤浆和19.2重量份增稠剂水溶液。通过用溶解盘(Φ=60mm)在600rpm和35°C下搅拌至少1小时直至甲霜灵完全溶解(通过测量液相的浊度确定或视觉确定)而将所述混合物均化。然后添加4.4重量份预混物4,随后用NaOH水溶液中和所述混合物。将所述混合物温热至35°C并用溶解盘(Φ=60mm)在600rpm下再搅拌1小时。

[0225] 将由此获得的配制剂分成2个试样,将其在20°C下储存7天。然后分析配制剂的湿筛余物。结果汇总在表7中。

[0226] 对比实施例3:

[0227] 将7.6重量份预混物3与4.4重量份预混物4混合,温热至35°C并在600rpm下搅拌1小时。然后添加18.7重量份着色剂淤浆、19.2重量份增稠剂水溶液、2.1重量份表面活性剂1、9.2重量份甘油、0.55重量份表面活性剂7、0.36重量份消泡剂、0.03重量份生物杀伤剂、37.8重量份水。将所述混合物用溶解盘(Φ=60mm)在500rpm和35°C下搅拌1小时。

[0228] 将由此获得的配制剂分成2个试样,将其在20°C下储存7天。然后分析配制剂的湿筛余物。结果汇总在表7中。

[0229] 表7:

[0230]

实施例9	直接	7天
湿筛150μm[重量%]	<0.01	<0.01
湿筛45μm[重量%]	n.d.	<0.01
对比实施例3		
湿筛150μm[重量%]	0.02	0.01
湿筛45μm[重量%]	n.d.	0.22

[0231] 实施例10:

[0232] 如对实施例9的配制剂所述使用预混物5和6分别代替预混物3和4制备实施例10的配制剂。将由此获得的配制剂分成2个试样,将其在20°C下储存7天。然后分析配制剂的湿筛余物。结果汇总在表8中。

[0233] 对比实施例4:

[0234] 如对对比实施例3的配制剂所述使用预混物5和6分别代替预混物3和4制备对比实施例4的配制剂。将由此获得的配制剂分成2个试样,将其在20°C下储存7天。然后分析配制

剂的湿筛余物。结果汇总在表8中。

[0235] 表7:

[0236]

实施例10	直接	7天
湿筛150μm[重量%]	<0.01	<0.01
湿筛45μm[重量%]	n.d.	<0.01
对比实施例4		
湿筛150μm[重量%]	<0.01	<0.01
湿筛45μm[重量%]	n.d.	0.07