



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95190366.7

[51]Int.Cl⁶

A01N 43/24

[43]公开日 1996年7月31日

[22]申请日 95.2.22

[30]优先权

[32]94.3.1 [33]DE[31]P4406629.5

[86]国际申请 PCT/EP95/00641 95.2.22

[87]国际公布 WO95/23508 德 95.9.8

[85]进入国家阶段日期 95.12.29

[71]申请人 赫彻斯特-舍林农业发展有限公司

地址 联邦德国柏林

[72]发明人 G·弗里什

T·梅尔

[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 樊卫民

// (A01N 43/24,25 : 30,25 : 04)

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 硫丹水相悬浮浓缩物

[57]摘要

本发明涉及一种悬浮浓缩物形式的硫丹液体制剂，它包含由一种基于乙氧基化烷基酚的磷酸酯和一种磷酸乙氧基化烷基芳基酯和磷酸醇酯组成的表面活性剂组合物，以及它们的制备方法和它们在植物保护中的用途。

权 利 要 求 书

1. 一种硫丹水相悬浮浓缩物,它包括一种基于乙氧基化烷基酚的中和了的磷酸酯与一种硫酸乙氧基化烷基芳基酯和磷酸醇酯的表面活性剂组合物。

2. 根据权利要求1所要求的浓缩物,包括50~650g 硫丹/升。

3. 根据权利要求1或2所要求的浓缩物,其中在权利要求1中所定义的表面活性剂组合物的两组分重量比为100:1至1:100。

4. 根据权利要求1—3中任一项所要求的浓缩物,包括1%至30%(重量)的表面活性剂组合物。

5. 根据权利要求1—4中任一项所要求的浓缩物,包括2%至15%(重量)的表面活性剂组合物。

6. 根据权利要求1—5中任一项所要求的浓缩物,包括其它添加剂或助剂,优选从抗沫剂、防冻剂、碱土金属硅酸盐、增稠剂、防腐剂、润湿剂和分散剂中选择。

7. 根据权利要求1—6中任一项所要求的浓缩物,此外包括(按重量计)0.2%至3%的抗沫剂,(按重量计)0%至12%的防冻剂,(按重量计)0.5%至10%的碱土金属硅酸盐,(按重量计)0%至0.2%的增稠剂,按重量计0%至2%的防腐剂和(按重量计)0%至3%惯用润湿剂和分散剂。

8. 根据要求1—6中任一项所要求的浓缩物的制备分法,它包

括在配制用助剂的水溶液或悬浮液中搅拌活性物质，然后通过研磨粉碎所得到的粗悬浮物。

9. 一种控制害虫的方法，它包括将有效量的权利要求 1—7 中任一项所要求的浓缩物以水稀释液形式应用到这些害虫或应用到被害虫感染的植物和土上。

10. 根据权利要求 1—7 中任一项所要求的浓缩物的用途，用于植物保护。

说 明 书

硫丹水相悬浮浓缩物

本发明涉及悬浮浓缩物形式的成硫丹液体制剂。

已知硫丹〔1,4,5,6,7,7-六氯-8,9,10-三降冰片-5-烯-2,3-二亚甲基)亚硫酸酯〕是一种具有杀虫活性的活性物质(见美国专利 2 799 685)。这种活性物质配成各种各样的形式,例如,可以是可乳化的浓缩物(EC),可湿性粉剂(WP),水分散性微粒(WG),浓缩的水乳浊液(EW),以及悬浮浓缩物(SC)。SC 制剂主要优点是不产生粉尘和没有可燃性溶剂,后一种情况主要是对于对使用者皮肤的毒性具有极积的影响。

美国专利 4 804 399 公开了一种硫丹的 SC 制剂,除了这种活性物质以外,它包括一种硫代琥珀酸单酯碱金属盐和一种木素磺酸碱金属盐,它们与可膨胀的碱土金属硅酸盐组成混合物。这种 SC 制剂比较粘稠($>400\text{mPas}$)。此外,它含有不符合环境保护机构(EPA)对于助剂的要求的助剂(EPA 规定 40 CFR 180.1001,c,d 所允许的除外)。

肯定认为意想不到的已经成功找到一种助剂的表面活性剂组合物,其符合 EPA 的要求,由此得到一种稳定的粘度特别低的硫丹 SC 制剂。此外,甚至更出乎意料的是这些水相 SC 制剂覆盖宽浓度范围的悬浮活性物质,请注意硫丹的比重大($1.8\text{g}/\text{cm}^3$),它明显地

比 SC 制剂的活性物质的比重大,如 *Isoproturon* ($1.2\text{g}/\text{cm}^3$), 利谷隆 (*Linuron*) ($1.5\text{g}/\text{cm}^3$) 和多菌灵 (*Carbendazim*) ($1.5\text{g}/\text{cm}^3$)。

因此,本发明涉及硫丹的水相悬浮浓缩物,包含下列两组分的表面活性剂组合物:

(1) 基于乙氧基化烷基酚的中和了的磷酸酯,

(2) 磷酸乙氧基化烷基芳基酯和磷酸醇酯; 优选活性物质的浓度为 50 至 $650\text{g}/\text{l}$, 特别是 300 至 $500\text{g}/\text{l}$ 。

由如上所述的表面活性剂组分(1)与如上所述的表面活性剂组分(2)(优选具有 9 个 EO)组成的本发明结合物,对于在制备按本发明制剂时的可磨性及对于其存储稳定性具有极端重要性,其中组分(1)市场上可以买到,商品名 *Emcol CS 1361* (*Witco Corp.*), 组分(2)市场上也可以买到,商品名 *Soprophor PA19* (*Rhone Poulenc*)。这种表面活性剂混合物(其中组(1)和组分(2)的重量比可以从 100 : 1 到 1 : 100, 优选 10 : 1 到 1 : 10, 特别是 3 : 1 到 1 : 3)。此外明显地抑制了晶体生长,这还有助于 SC 制剂的稳定性,温度在 -10°C 至 50°C 时,储存期大于等于 3 个月。

表面活性剂组合物的含量(按重量)优选为 1% 至 30%, 特别是 2% 至 15%。

可以向按照本发明的这种 SC 制剂中加入其它的添加剂或助剂, 优选自抗沫剂、防冻剂、碱土金属硅酸盐、增稠剂、防腐剂、润湿剂、和分散剂。

这种 SC 制剂优选另外包含(按重量计) 0.2% 到 3% 的防沫剂, (按重量计) 0% 到 12% 的防冻剂, (按重量计) 0.5% 到 10% 的碱土金属硅酸盐, (按重量计) 0% 到 0.2% 的增稠剂, (按重量计) 0% 到 2%

的防腐剂(按重计)0%到3%惯用润湿剂和分散剂。

惯用的润湿剂和分散剂的例子有聚乙氧基烷基酚,聚乙氧基脂肪醇,13 烷基醇聚乙二醇醚(*Genapol X-080*),烷基— 或烷基苯基磺酸盐,木素磺酸钠,2,2'-二萘甲烷-6,6'-二磺酸钠,二丁基萘磺酸钠或油酰甲氨基乙磺酸钠。

合适的溶胀剂的例子有,可溶胀的硅铝酸盐,可溶胀的多糖,例如那些用黄单胞菌微生物法发酵制成的多糖,象 *Kelzan*。

可以加入的其他配制用助剂有,基于磷酸三丁酯或基于硅氧烷的抗沫剂,例如,二烷基聚硅氧烷,和防冻剂,如乙二醇,丙二醇,甘油,特别是丙二醇,稳定剂(*Safener*),如豚,以及惯用的防腐剂,比如尤其是苯甲酸,山梨酸,甲醛和痕量杀菌活性物质。

本发明也涉及制备本发明的悬浮浓缩物的方法,它包括在配制用助剂的水溶液或悬浮液中搅拌活性物质,然后再通过研磨粉碎所得到的粗悬浮物,如果合适的活,通过在金刚沙磨或齿形盘磨机中进行研磨,达到细度的200微米,接着在球磨机或砂磨机中研磨直到悬浮液中颗粒粒径为0.1至10微米,优选低于5微米。

粒径可以用园盘式离心机式或库尔特颗粒计数器测定。

按本发明的SC制剂的粘度值在15级下为40—60mPas,在1级下为60—100mPas。与之比较,美国专利4 804 399所公开的那些SC制剂的粘度在15级下为130—180mPas,1级下为610—660mPas(所有这些粘度值都是在20℃用 *Contraves* 生产的 *Rheomat115* 型旋转粘度仪测定的)。由于粘度低,这些SC制剂用水稀释的自发性是很强的。

本发明也涉及控制害虫的方法,它包括将有效量的上述SC浓

缩物以水稀释液的形式应用到这些害虫或应用到被害虫感染的植物或土上,以及涉及 SC 浓缩物在植物保护中的用途。

本发明的组合物以如下简单方式地应用:用需要量的水稀释悬浮浓缩物,稍加搅拌混合物并施用植物上。含有本发明的悬浮浓缩物的喷雾混合物与用可湿性粉剂或可乳化的浓缩物所制得的喷雾混合物的区别在于活性物质分布均匀,它即使在放置 24 小时后仍然保留。

本发明由下列实施例来说明,它们汇集在表 I 中,本发明不限于此。表 II 列出了实施例,其中本发明的表面活性剂混合物的组分被替换了,它不具有贮存稳定性。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
硫丹	39.1	34.44	30.75	39.1	39.1	39.1	35.0	30.8	25.6	43.5
Emcol CS 1361	4.0	3.36	3.00	2.0	4.0	4.0	3.6	3.5	3.0	5.0
Soprophor PA-19	2.0	1.68	1.50	2.0	2.0	2.0	1.8	1.75	1.5	2.5
Darvan No. 3	1.0	0.84	0.75	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Hostapon T	0.5	0.42	0.38	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Attapulgate Select 615	2.0	3.68	3.50	-	3.0	5.0	2.0	2.5	4.0	3.0
Rhodorsil 5020	2.0	1.68	1.50	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
propylenglykol	8.0	6.72	6.00	8.0	8.0	7.0	8.0	8.0	10.0	9.0
Rhodopol 23	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
防腐劑	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
用水調至 100%										

表 I 重量百分比

Hostapon T (Hoechst AG) = 油酰-N-甲氧基乙磺酸钠 (Oleyl-N-methyltaurid Na-Salz)
 Attapulgate Select 615 (Oil Dri Corp. USA) = 具有疏水性的硅酸铝镁

Rhodorsil 5020 (Rhône Poulenc) = 聚二甲基硅氧烷
 Darvan No. 3 (Vanderbilt Corp. USA) = 帶惰性无机悬浮剂的聚合取代烷基芳基磺酸钠盐

	1	2	3	4	5	6	7
硫丹	39.1	39.1	39.1	39.1	39.1	39.1	39.1
®Encol CS 1361	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.0
®Nekal BX	-	2.0	2.0	-	-	-	-
®Arkopal N 100	-	-	-	2.0	-	-	-
®Soprophor 860 P	-	-	-	-	2.0	-	-
®Witco ECD 1742	-	-	-	-	-	2.0	-
®Carvan No. 3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
®Postapon T	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
®Rhodorsil 5020	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
®Attapulgate Select 615	2.0	2.0	-	2.0	2.0	2.0	-
®Bentone EW	-	-	0.5	-	-	-	-
®Rhodopol 23	-	-	-	-	-	-	0.2
丙二醇	8	8	8	8	8	8	8
用水调至 100%							

表 II 重量百分比

对于这里没有详细说明的商标, 参见: see: McCutcheon's Emulsifiers &

Detergents, Vol. 1, International Edition