



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104186468 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201410342784. 6 *A01N 53/06* (2006. 01)
(22) 申请日 2009. 05. 25 *A01N 37/02* (2006. 01)
(62) 分案原申请数据 *A01N 37/52* (2006. 01)
200980120978. 9 2009. 05. 25 *A01N 47/38* (2006. 01)
(71) 申请人 先正达参股股份有限公司 *A01N 53/04* (2006. 01)
地址 瑞士巴塞尔 *A01N 47/34* (2006. 01)
(72) 发明人 J·克泊尔 J·库恩 S·卡施 *A01N 37/36* (2006. 01)
M·J·霍普金森 J·D·里昂纳多 *A01N 55/10* (2006. 01)
J·彼得森 R·博金 *A01N 43/713* (2006. 01)
J·塞斯尼洛斯 *A01N 41/10* (2006. 01)
(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专 *A01P 7/02* (2006. 01)
利商标事务所 11038 *A01P 7/04* (2006. 01)
代理人 徐达
(51) Int. Cl.
A01N 25/30 (2006. 01)
A01N 25/04 (2006. 01)
A01N 43/90 (2006. 01)
A01N 53/08 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书26页

(54) 发明名称
农药组合物

(57) 摘要

本发明涉及适于在植物中防治或预防病原性损害的经配制的组合物,包含(A)至少一种在25°C于中性pH下具有至多100 μg/升的水溶解度的固体活性成分,其量为至少1重量%,基于所述经配制的组合物的总重量,(B)至少一种具有10至18的亲水-亲油平衡值(HLB)的非离子型表面活性化合物,一种或多种常规配制辅剂,和水;其中活性成分(A)悬浮或分散在水中,表面活性化合物(B)与活性成分(A)的重量比为1.5至15.0,条件是表面活性化合物(B)的最小量为至少6重量%,基于所述经配制的组合物的总重量。本发明还涉及农业中改善农药残留水平的方法。

1. 农业化学农药的经配制的含水组合物,包含 (A) 至少一种在 25℃ 于中性 pH 下具有至多 100 μg/ 升的水溶解度的固体活性成分,其量为至少 1 重量%,基于所述经配制的组合物的总重量,(B) 至少一种具有 10 至 18 的亲水-亲油平衡值 (HLB) 的非离子型表面活性化合物;一种或多种常规配制辅剂,和水;

其中活性成分 (A) 悬浮或分散在水中,表面活性化合物 (B) 与活性成分 (A) 的重量比为 1.5 至 15.0,条件是表面活性化合物 (B) 的最小量为至少 6 重量%,基于所述经配制的组合物的总重量。

2. 根据权利要求 1 的组合物,其中 (B) 与 (A) 的比率为 1.6 至 10.0,优选 1.7 至 7.0。

3. 根据权利要求 1 或 2 的组合物,其中所述至少一种活性成分 (A) 的量为 1.2 至 15,优选 1.5 至 10,特别是 1.7 至 9,单位是重量%,基于所述经配制的组合物的总重量。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的组合物,其中所述至少一种活性成分 (A) 存在的量为 6 至 10,优选 7 至 9,单位是重量%,而 (B) 与 (A) 的比率为 1.5 至 3.0,优选 1.7 至 2.5。

5. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的组合物,其中所述至少一种活性成分 (A) 存在的量为 2 至 5,优选 2.5 至 4.5,单位是重量%,而 (B) 与 (A) 的比率为 4.0 至 8.0,优选 5.0 至 6.5。

6. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的组合物,其中所述至少一种活性成分 (A) 存在的量为 1.0 至 3.0,优选 1.5 至 2.5,单位是重量%,而 (B) 与 (A) 的比率为 2.5 至 7.0,优选 4.0 至 5.5。

7. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的组合物,其中所述至少一种活性成分 (A) 存在的量为 1.0 至 3.5,优选 1.5 至 3.0,单位是重量%,而 (B) 与 (A) 的比率为 2.0 至 6.0,优选 3.0 至 4.5。

8. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的组合物,其中所述至少一种活性成分 (A) 存在的量为 2 至 5,优选 2.5 至 4.5,单位是重量%,而 (B) 与 (A) 的比率为 4.0 至 7.0,优选 4.5 至 5.5。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项的组合物,其中所述活性成分 (A) 是阿维菌素,氟丙菊酯,α-氯氰菊酯,灭螨醌,双甲脒,苯菌灵,高效氟氯氰菊酯,联苯菊酯,生物吡啶菊酯,双三氟虫脒,溴螨酯,氯氧磷,氟啶脲,四螨嗪,氟氯氰菊酯,氯氟氰菊酯,氯氰菊酯,苯醚氰菊酯,十二环吗啉,S-氰戊菊酯,醚菊酯,氰戊菊酯,氟环脲,氟虫脒,氟蚁腓,高效氯氟氰菊酯,虱螨脲,灭蚜磷,氟酰胺,氯菊酯,苯醚菊酯,氟硅菊酯,氟胺氰菊酯,ZXI 8901(3-(4-溴苯氧基)-α-氰基苄基 2-[4-(二氟甲氧基)苯基]-3-甲基丁酸酯),和氟苯虫酰胺(3-碘-N'-(2-甲磺酰基-1,1-二甲基乙基)-N-{4-[1,2,2,2-四氟-1-(三氟甲基)乙基]-邻-甲苯基}邻苯二甲酰胺)中的一种或多种。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项的组合物,其中所述表面活性化合物 (B) 是聚氧化烯烃-去水山梨糖醇酯,蓖麻油烷氧基化物,醇烷氧基化物,酸乙氧基化物,基于脂肪单乙醇酰胺的乙氧基化物,和环氧乙烷与环氧丙烷嵌段的嵌段聚合物。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项的组合物,其中所述表面活性化合物 (B) 具有的 HLB 为 11 至 17,优选 12 至 17,特别是 14 至 17。

12. 根据权利要求 1 至 11 中任一项的组合物,其中所述表面活性化合物 (B) 是去水山梨糖醇酯乙氧基化物,其具有 12 至 18,优选 14 至 16 的 HLB。

13. 根据权利要求 1 至 11 中任一项的组合物,其中所述表面活性化合物 (B) 是蓖麻油乙氧基化物,其具有 10 至 14,优选 11 至 13 的 HLB。

14. 根据权利要求 1 至 11 中任一项的组合物,其中所述表面活性化合物 (B) 是脂肪酸乙氧基化物,其具有 11 至 15,优选 12 至 14 的 HLB。

15. 根据权利要求 1 至 11 中任一项的组合物,其中所述表面活性化合物 (B) 是醇乙氧基化物,其具有 10 至 13,优选 10.5 至 12 的 HLB。

16. 根据权利要求 1 至 15 任一项的组合物,其中所述表面活性化合物 (B) 存在的量为 6.5 至 25,优选 7 至 20,优选为 7 至 18,单位是重量%,基于所述经配制的组合物的重量。

17. 根据权利要求 1 至 16 中任一项的组合物,其还包含作为权利要求 1 中定义的一种或多种常规配制辅剂的至少一种其它表面活性化合物 (C),各自的量为至多 3 重量%,基于所述经配制的组合物的总重量。

18. 根据权利要求 17 的组合物,其中所述表面活性化合物 (C) 是选自烷氧基化多芳基酚和烷氧基化多芳基酚磷酸酯的一种或多种。

19. 根据权利要求 18 的组合物,其中所述表面活性化合物 (C) 是乙氧基化的三苯乙烯基苯酚和 / 或乙氧基化的三苯乙烯基苯酚磷酸酯。

20. 根据权利要求 1 至 19 中任一项的组合物,其中所述活性成分 (A) 在 ISO 13320-1 中所定义的 x_{50} 处具有的颗粒尺寸为 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $0.9\ \mu\text{m}$ 而在 ISO 13320-1 中所定义的 x_{95} 处具有的颗粒尺寸为 $0.7\ \mu\text{m}$ 至 $1.5\ \mu\text{m}$ 。

21. 根据权利要求 1 至 20 中任一项的组合物,其还包含不同于 (A) 的一种或多种其它活性成分 (D)。

22. 根据权利要求 21 的组合物,其中所述其它活性成分 (D) 选自噻虫嗪,吡虫啉,噻虫胺,七氟菊酯,丁氟螨酯,氯虫苯甲酰胺,氰虫苯甲酰胺,苯醚甲环唑,氟虫腈,啞菌酯,和咯菌腈。

23. 根据权利要求 1 至 22 中任一项的组合物,其中所述配制剂组合物包含作为活性成分的阿维菌素和选自噻虫嗪,吡虫啉,噻虫胺,虱螨脲,高效氯氟氰菊酯,七氟菊酯,丁氟螨酯,氯虫苯甲酰胺,氰虫苯甲酰胺,苯醚甲环唑,氟虫腈,啞菌酯,和咯菌腈的一种或多种。

24. 根据权利要求 21 至 23 中任一项的组合物,其中 (D) 与 (A) 的重量比为至少 1.5。

25. 根据权利要求 1 至 24 中任一项的组合物,其形式为浓悬浮液配制剂或悬乳液配制剂。

26. 改善如权利要求 1 中所定义的活性成分 (A) 透叶性的方法,包括形成经配制的组合物,其包含至少一种具有 10 至 18 的亲水 - 亲油平衡值 (HLB) 的非离子型表面活性化合物 (化合物 (B)),其中所述表面活性化合物 (B) 与活性成分 (A) 的重量比为 1.5 至 15.0,条件是表面活性化合物 (B) 的最小量为至少 6 重量%,基于所述经配制的组合物的总重量。

27. 改善悬浮液再悬浮特性的方法,包括形成组合物,其包含至少一种如权利要求 1 中所定义的固体活性成分 (A),和至少一种具有 10 至 18 的亲水 - 亲油平衡值 (HLB) 的非离子型表面活性化合物 (化合物 (B)),其中所述表面活性化合物 (B) 与活性成分 (A) 的重量比为 1.5 至 15.0,条件是表面活性化合物 (B) 的最小量为至少 6 重量%,基于所述组合物的总重量。

28. 在植物繁殖材料,植物,在之后的时间点生长的植物部分和 / 或植物器官中防治或

预防病原性损害或病虫害损害的方法,其包括在植物、植物部分、植物器官、植物繁殖材料或其周围区域上施用衍生自权利要求 1 至 25 中任一项所定义的经配制的组合物的组合物。

29. 根据权利要求 28 的方法,其中所述经配制的组合物以 1 至 100 克活性成分每公顷的用量施用。

30. 改善植物上的农药残留的方法,包括将桶混组合物施用至植物、植物部分、植物器官、植物繁殖材料,所述桶混组合物包含 (I) 农药组合物,所述农药组合物包含权利要求 1 或 9 中所定义的农药、溶剂比如水,和 (II) 一种或多种助剂和任选地 (III) 一种或多种其它的农药经配制的组合物,其中所述助剂存在的量为 0.05 至 0.5% 体积,基于所述桶混组合物的体积,并且所述助剂含有一种或多种非离子型表面活性剂和 / 或油组分。

31. 根据权利要求 30 的方法,其中所述农药组合物是农业化学农药的经配制的含水组合物。

32. 根据权利要求 30 或权利要求 31 的方法,其中所述农药是阿维菌素。

33. 根据权利要求 30 至 32 中任一项的方法,其中所述助剂选自下述物质中的一种或多种:石蜡油,园艺喷雾油(例如,夏用油),甲基化的油菜籽油,高度精制的植物油,和一种或多种非离子型表面活性剂,比如多元醇脂肪酸酯,其聚乙氧基化的酯,乙氧基化的醇,烷基多糖和共混物,胺乙氧基化物,去水山梨糖醇脂肪酸酯乙氧基化物,PEG 酯,基于有机硅的表面活性剂,乙烯乙酸乙烯酯三聚物,和乙氧基化的烷基芳基磷酸酯。

34. 根据权利要求 30 至 33 中任一项的方法,其中所述助剂是具有 10 至 18 的亲水-亲油平衡值(HLB)的非离子型表面活性化合物。

35. 根据权利要求 30 至 34 中任一项的方法,其中所述助剂是如权利要求 10 至 15 中任一项所定义的。

36. 根据权利要求 30 至 35 中任一项的方法,其中所述农药在 ISO13320-1 中所定义的 x_{50} 处具有的颗粒尺寸为 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $0.9\ \mu\text{m}$ 而在 ISO13320-1 中所定义的 x_{95} 处具有的颗粒尺寸为 $0.7\ \mu\text{m}$ 至 $1.5\ \mu\text{m}$ 。

37. 根据权利要求 30 至 36 中任一项的方法,其中权利要求 30 至 36 中任一项定义的农药组合物是权利要求 1 至 25 中任一项定义的农业化学农药的经配制的含水组合物。

38. 适于直接施用至植物、植物部分、植物器官、植物繁殖材料上的桶混组合物,其包含 (I) 农业化学农药的经配制的含水组合物,包含阿维菌素,和溶剂比如水,和任选地 (II) 一种或多种助剂和任选地 (III) 一种或多种其它的农药的经配制组合物。

39. 适于直接施用至植物、植物部分、植物器官、植物繁殖材料上的桶混组合物,其包含 (I) 权利要求 1 至 25 中任一项所定义的农业化学农药的经配制的含水组合物和溶剂比如水,和任选地 (II) 一种或多种助剂和任选地 (III) 一种或多种其它的农药经配制组合物。

40. 根据权利要求 38 或 39 的桶混组合物,其中所述助剂和农药如权利要求 30 至 36 中任一项所定义。

农药组合物

[0001] 本申请是母案为中国发明专利申请 200980120978.9 的分案申请。

[0002] 本发明涉及经配制的组合物,其包含悬浮或分散于水中的某些活性成分和经定义量的经定义的表面活性化合物,其桶混组合物,和它们抗击病虫害的用途。本发明也涉及展示经改善的农药残留水平的组合物。

[0003] 农药的有效使用常常在某种程度上受限于其固有的不良水溶解度。一般地,这些不溶于水的农药能够通过三种方式施用至有关场所:1) 作为粉末,2) 作为溶液,其溶剂是有机溶剂或者水与一种或多种有机溶剂的组合,或 3) 作为乳液,其通过将产品溶于有机溶剂然后分散该溶液于水中制得。全部这些途径都具有缺点:

[0004] • 施用粉末造成健康危害并且效率低下。

[0005] • 需要有机溶剂作为主要载体的溶液和乳液是不希望的,原因是溶剂通常除了充当产品的载体不再发挥其它功能,这样一来溶剂给配制造成不必要的成本,而溶剂本身可以是环境上有害的。

[0006] 又一缺点是与水基配制剂比如浓悬浮剂和悬乳液有关的效力/稳定性问题。上述缺点的实例是含有固体活性成分或配制剂辅剂的水基配制剂随时间可以展示所悬浮或所分散组分的沉淀现象。这种沉淀现象能够导致硬实堆积 (hard packed) 沉淀的形成,这使得难于将这些物质转移出容器。在许多情况下,农药固体可以在经配制的浓缩物中保持悬浮,但是在稀释这些类型的配制剂时,所悬浮或分散的固体将随时间沉淀至容器底部。沉淀速率取决于许多因素比如粒径,粒子浓度,悬浮介质的粘度和粒子与悬浮介质间的比重差异。一旦沉淀,沉淀物可以变为硬实堆积性的,这使其极端难于再分散或再悬浮。当未对贮槽进行搅动时,可以发生硬实堆积沉淀的形成。由于正常间歇,例如过夜、撒药设备携带、天气变化、机械故障或者导致喷雾槽未搅动状态的突发事件,喷雾方案的间断频有发生。

[0007] 因此,在本领域中有利的是提供这样的农药配制剂,其不需要有机溶剂作载体,但是在其施用场所中展示最佳可获得性。

[0008] 活性组分的效力常常能够通过加入其它成分比如助剂得到改善。本文定义的助剂是这样的物质,其能够增加活性成分的生物学活性但是本身并不具有显著生物学活性。

[0009] 一般地,将助剂与含有活性成分的配制剂一起加入喷雾槽。另外,鉴于最终用户处理和计量给予这些助剂的容易度和安全性以及鉴于避免不必要的堆积物质,希望开发已经含有上述助剂的浓缩配制剂。

[0010] 然而,获得展示物理化学稳定性和生物学效力的配制剂是对技术人员的挑战。

[0011] 本发明人发现某些表面活性化合物,当以经定义量和与配制剂中的低水溶性活性成分的经定义比率使用时提供使用水基配制剂迄今并未实现的益处。

[0012] 相应地,在第一方面本发明提供经配制的组合物,优选经配制的农业化学组合物,包含 (A) 至少一种在 25°C 于中性 pH 下具有至多 100 μ g/升水溶解度的固体活性成分,其量为至少 1 重量%,基于所述经配制的组合物的总重量,(B) 至少一种非离子型表面活性化合物,其具有 10 至 18 的亲水-亲油平衡值 (HLB),一种或多种常规配制辅剂,和水

[0013] 其中活性成分 (A) 悬浮或分散在水中,表面活性化合物 (B) 与活性成分 (A) 的重

量比为 1.5 至 15.0,条件是表面活性化合物 (B) 的最小量为至少 6 重量%,基于所述经配制的组合物的总重量。

[0014] 第一方面的经配制的组合物,与不包含第一方面所定义的所述表面活性化合物的经类似配制的组合物相比,展示改善的透叶性和再悬浮特征。

[0015] 所以,在第二方面本发明提供改善如第一方面所定义的活性成分 (A) 透叶性的方法,包括形成这样的经配制的组合物,其包含至少一种具有 10 至 18 的亲水-亲油平衡值 (HLB) 的非离子型表面活性化合物 (化合物 (B)),其中表面活性化合物 (B) 与活性成分 (A) 的重量比为 1.5 至 15.0,条件是表面活性化合物 (B) 的最小量为至少 6 重量%,基于所述经配制的组合物的总重量。

[0016] 在第三方面,本发明提供改善悬浮液的再悬浮特性的方法,包括形成这样的组合物,其包含至少一种如第一方面中所定义的固体活性成分 (A),和至少一种具有 10 至 18 的亲水-亲油平衡值 (HLB) 的非离子型表面活性化合物 (化合物 (B)),其中表面活性化合物 (B) 与活性成分 (A) 的重量比为 1.5 至 15.0,条件是表面活性化合物 (B) 的最小量为至少 6 重量%,基于所述组合物的总重量。

[0017] 本发明的经配制的组合物在有效量下可以不具植物毒性,显示耐雨水冲刷性和展示改善 UV 稳定性,并由此展示在其施用场所中的最佳可获得性。确实已发现第一方面的经配制的组合物提供可接受的物理、化学和生物学特征。

[0018] 相应地,在第四方面,本发明提供在植物繁殖材料、植物、在之后的时间点生长的植物部分和 / 或植物器官中防治或预防病原性损害或病虫害损害的方法,其包括在植物、植物部分、植物器官、植物繁殖材料或其周围区域上施用衍生自第一方面所定义的经配制的组合物的组合物。

[0019] 农药是用来灭除病虫害的物质或各种物质的混合物。农药可以是用来针对任意病虫害的化学物质 (比如活性成分),生物学试剂 (比如病毒或细菌),抗微生物剂,消毒剂或装置。病虫害包括与人类竞争食物、毁坏财物、传播或运载病害或者导致损害的昆虫,植物病原体,杂草,软体动物,鸟类,哺乳动物,鱼类,线虫 (线虫 (roundworms)) 和微生物。尽管使用农药具有益处,但也存在缺点,比如对人类和其它动物的潜在毒性。所以,农药残留是指在施用至食物作物之后可以余留在食物上或食物中的农药。国家机构,比如美国环境保护署 (Environmental Protection Agency (EPA)),负责限制食物和饲料产品或者货物上能够含有多少农药残留。这些农药残留极限称为耐受量 (许多其它国家它们被称为最大残留极限,或 MRLs)。规定耐受量的目的是保护消费者免于食物上的有害农药水平损害。相应地,EPA 负责控制栽培者用于保护作物的农药并且还负责规定美国的农药残留。

[0020] 本文提及的活性成分视为农药,比如活性成分 (A) 和活性成分 (D)。

[0021] 已发现将一种或多种助剂与包含农药特别是阿维菌素的经配制的含水组合物一起使用会降低植物上的农药残留水平。本文提及的助剂是通常用于农业中的那些,其已被技术人员知晓。然而,本发明特别涉及具有非离子型表面活性剂和 / 或油组分的助剂,这一类称为非离子型助剂。助剂一般倾向于是各组分的混合物或共混物。

[0022] 相应地,在又一方面本发明提供改善 (或减少) 植物上的农药残留的方法,其包括将桶混组合物施用至植物、植物部分、植物器官、植物繁殖材料,该桶混组合物包含 (I) 含有第一方面所定义的农药比如阿维菌素、溶剂比如水的农药组合物,和 (II) 一种或多种助

剂,其中该助剂存在的量为 0.05 至 0.5% 体积,基于所述桶混组合物的体积,并且该助剂具有一种或多种非离子型表面活性剂和 / 或油组分。

[0023] 在实施方式中,助剂的量为 0.06 至 0.3,优选 0.075 至 0.25,比如 0.08 至 0.15,是基于桶混组合物的体积的 % 体积。

[0024] 在实施方式中,桶混组合物还包含 (III) 一种或多种其它经配制的农药组合物。

[0025] 助剂倾向于含有各组分的混合物或共混物,各组分是比如醇、油组分和 / 或非离子型表面活性剂包括乳化剂,其中油组分和 / 或非离子型表面活性剂形成助剂的主要部分。

[0026] 助剂中的油组分的实例包括石蜡油,园艺喷雾油(例如,夏用油 (summer oil)),甲基化油菜籽油,高度精制的植物油,等。

[0027] 非离子型表面活性剂的实例包括多元醇脂肪酸酯,其聚乙氧基化的酯,乙氧基化的醇,烷基多糖和共混物,胺乙氧基化物,去水山梨糖醇脂肪酸酯乙氧基化物,PEG 酯,基于有机硅的表面活性剂,乙烯乙酸乙烯酯三聚物,和乙氧基化的烷基芳基磷酸酯。

[0028] 在实施方式中,已发现一种或多种助剂降低农药特别是阿维菌素的 UV 稳定性,也即改善农药的 UV 降解。另外,农药颗粒尺寸的减小也有助于降解。

[0029] 下文详细描述本发明。

[0030] 配制剂类型的实例包括

[0031] • 颗粒剂

[0032] • 可湿性粉剂

[0033] • 水分散性粒剂(粉剂)

[0034] • 水溶性粒剂

[0035] • 可溶浓剂

[0036] • 乳油

[0037] • 水包油乳剂

[0038] • 微乳剂

[0039] • 浓悬浮剂

[0040] • 微胶囊悬浮剂

[0041] • 油基悬浮液浓缩物,和

[0042] • 悬乳剂。

[0043] 当活性成分浓度使得在其使用(例如在植物、种子或其处所上)之前需要稀释配制剂(例如用水、溶剂)时,则该配制剂称为浓缩物。一般地,最终用户在其使用之前将稀释浓缩物以获得喷雾槽组合物(或混合物)或桶混。在喷雾槽-组合物中可以包括其它经配制农药成分和其它助剂。另选地,取决于活性成分在配制剂中的浓度和配制剂的用途,最终用户可以直接使用配制剂,如果需要则与其它配制剂优选其它农药配制剂组合。因此,技术人员清楚如第一方面中所定义的经配制的组合物相应于这样的配制剂,其作为在使用之前稀释的浓缩物或不加稀释地使用。在实施方式中,本发明涉及浓缩的配制剂。

[0044] 本发明涉及水基配制剂。尤其是,其中第一方面所定义的固体活性成分悬浮或分散于水中的配制剂。上述配制剂的实例包括浓悬浮剂和悬乳剂(suspoemulsions)。所述活性成分能够是任意类型,或不同的类型的混合物,优选配制剂中至少一种活性成分展示杀

线虫剂和 / 或杀昆虫剂效力。因此,经配制的组合物可以含有有机溶剂(比如防冻剂等)但是不能影响活性成分(A)在水中的悬浮或分散。相应地,根据第一方面的经配制的组合物的典型易挥发有机含量(VOC)水平小于30%,优选小于20%,特别是5至15%。

[0045] 在经配制的组合物包含一种或多种与活性成分(A)组合的其它活性成分(D)的情况下,该活性成分或各活性成分(A)悬浮或分散于水相,而该活性成分或各活性成分(D)也可以相互独立地悬浮或分散在水相中或者以包封形式(例如微胶囊)提供。

[0046] 固体活性成分包括保持分散或悬浮在配制剂,包括经稀释组合物中的那些固体组分。尽管农药活性成分在载体优选水中可以展示一定的溶解度,农药活性成分一般在所选载体比如水中基本上不溶。这些基本上不溶于水的农药活性成分有时可以在本文中简称为“不溶于水的”活性成分,即使它们在所选载体中具有可测量的溶解度。本领域技术人员清楚,如果具有可滴定的酸或碱官能度则某些活性成分在水中的溶解度取决于pH;具体来说酸在其pKa以上更易溶而碱在其pKb以下更易溶。因此,出于本讨论目的,如果将水相保持在接近或低于其pKa,则可以使得酸在水中不溶,尽管在较高pH下它们的溶解度可以大于约5000mg/l。

[0047] 活性成分(A)的特定实例包括阿维菌素,氟丙菊酯, α -氯氰菊酯,灭螨醌,双甲脒,苯菌灵,高效氟氯氰菊酯,联苯菊酯,生物吡啶菊酯,双三氟虫脒,溴螨酯,氯氧磷,氟啶脒,四螨嗪,氟氯氰菊酯,氯氟氰菊酯,氯氰菊酯,苯醚氰菊酯,十二环吗啉,S-氰戊菊酯,醚菊酯,氰戊菊酯,氟环脒,氟虫脒,氟蚁脒,高效氯氟氰菊酯,虱螨脒,灭蚜磷,氟酰脒,氯菊酯,苯醚菊酯,氟硅菊酯,氟胺氰菊酯,ZXI8901(3-(4-溴苯氧基)- α -氰基苄基 2-[4-(二氟甲氧基)苯基]-3-甲基丁酸酯,和氟苯虫酰胺(3-碘-N'-(2-甲磺酰基-1,1-二甲基乙基)-N-[4-[1,2,2,2-四氟-1-(三氟甲基)乙基]-邻-甲苯基]邻苯二甲酰胺)。

[0048] 本发明各方面的实施方式中,至少一种活性成分(A)选自阿维菌素,和虱螨脒;优选活性成分(A)是阿维菌素。

[0049] 表面活性剂一般地倾向于具有4至27的HLB并且是不同的类型。已发现当以经定义量和相对特定活性成分的经定义比率使用时,具有经定义的HLB的非离子型表面活性化合物具有有利的特性,该活性成分优选具有特定的颗粒尺寸。

[0050] 化合物(B)优选是具有10至18的亲水-亲油平衡值(HLB)的非离子型表面活性化合物或这种化合物的混合物。特别适于本发明的非离子型表面活性化合物(化合物B)的实例包括聚氧化烯烃-去水山梨糖醇酯,蓖麻油烷氧基化物,醇烷氧基化物,脂肪酸乙氧基化物,基于脂肪单乙醇酰胺的乙氧基化物和环氧乙烷和环氧丙烷嵌段的嵌段聚合物。

[0051] 在实施方式中,聚氧化烯烃-去水山梨糖醇酯是乙氧基化的,丙氧基化的,丁氧基化的和混合的乙氧基/丙氧基和/或乙氧基/丁氧基类似物,具有C8-22烷基或烯基基团和多至20个亚乙基氧基和/或亚丙基氧基和/或亚丁基氧基基团。优选的聚氧化烯烃-去水山梨糖醇酯是乙氧基化的去水山梨糖醇单酯(比如油酸酯或月桂酸酯),特别是具有平均20个亚乙基氧基基团的那些,它们是ATPLUS309F(UNIQEMA),ALKAMULS系列(RHODIA)或吐温系列(比如吐温80,吐温20,吐温21)(CRODA-UNIQEMA)。在优选的实施方式中,聚氧化烯烃-去水山梨糖醇酯具有11至17比如12至17,特别是14至17的HLB,而皂化数优选是45至55。

[0052] 在实施方式中,醇烷氧基化物具有小于10000,更优选小于7000,特别是小于

5000, 比如 200 至 3500 的平均分子量。适宜的实例优选是聚乙氧基化的, 饱和的和不饱和的脂族醇, 在烷基残基中具有 8 至 24 个碳原子, 其衍生自相应脂肪酸或衍生自石化产品, 并且具有 1 至 100 个, 优选 2 至 50 个, 环氧乙烷单元 (EO), 游离羟基基团可以是烷氧基化的, 它们是可商购的, 例如作为 GENAPOL X, GENAPOL OA, GENAPOL OX, GENAPOL UD, GENAPOL LA 和 GENAPOL O 系列 (CLARIANT), CROVOL M 系列 (CRODA) 或作为 LUTENSOL 系列 (BASF), 或可通过酯化从其获得的, 例如 GENAPOL X080。优选的表面活性化合物是油烯基聚乙二醇醚, 比如具有 8 至 20 个环氧乙烷单元 (例如, GENAPOL O100, SYNPERONIC A20) 和十三烷基醇乙氧基化物。在优选的实施方式中, 聚烷氧基化的醇烷氧基化物具有 10 至 13, 优选 10.5 至 12 的 HLB。

[0053] 在实施方式中, 蓖麻油烷氧基化物是蓖麻油乙氧基化物, 具有优选 30 至 45 个 EO 基团, 比如 30 至 35 个 EO 基团。实例包括 AQNIQUE CSO 系列 (COGNIS), TOXIMUL 系列 (比如 TOXIMUL8240) (STEPAN) 和 ALKAMULS EL 系列 (RHODIA)。在优选的实施方式中, 蓖麻油烷氧基化物的 HLB 是 10 至 14, 比如 11 至 13, 而皂化数优选是 65 至 75, 比如 67 至 71, 单位是 mg KOH/g。

[0054] 在实施方式中, 脂肪酸乙氧基化物是乙氧基化的脂肪酸, 比如油酸, 具有 10 至 30 个 EO 基团, 优选 10 至 20 个 EO 基团。实例包括 NINEX 系列 (比如 NINEX MT-615) (STEPAN) 和 AGNIQUE FAC 系列 (COGNIS)。在优选的实施方式中, 脂肪酸乙氧基化物的 HLB 是 11 至 15, 比如 12 至 14。

[0055] 在实施方式中, 基于脂肪单乙醇酰胺的乙氧基化物具有 C12 至 C22 饱和的或不饱和的酸烷基链, 含有 10 至 40 个 EO 基团。实例包括 NINOL 系列 (STEPAN) 和 AGNIQUE AAM (COGNIS) 系列。

[0056] 优选 HLB 为 10 至 18, 比如 11 至 15, 比如 12 至 14。

[0057] 在实施方式中, 环氧乙烷和环氧丙烷嵌段的嵌段聚合物能够是二 - 和三 - 嵌段共聚物, 比如 ABA 或 BAB 嵌段共聚物或 BA 嵌段共聚物。实例包括 GENAPOL PF 系列 (CLARIANT), PLURONIC 系列 (BASF), SYNPERONIC PE 系列 (UNIQEMA), 或 TOXIMUL 系列 (STEPAN)。用于本发明组合物中的环氧乙烷 / 环氧丙烷嵌段共聚物的优选组是基于丁基的聚 (氧丙烯) 聚 (氧乙烯) 嵌段共聚物, 具有的平均分子量为 2400 至 3500 (例如 TOXIMUL8320, Stepan Chemical Co.)。适宜的实例包括 Pluronic L10, Pluronic L44, Pluronic L63, Pluronic L64, Pluronic P84, Pluronic P104, Pluronic P105, Step-Flow26, Toximul8323, 和 Toximul8320。优选 HLB 为 10 至 18, 比如 11 至 16。

[0058] 优选的表面活性化合物 (B) 是去水山梨糖醇酯乙氧基化物, 蓖麻油乙氧基化物, 脂肪酸乙氧基化物和脂肪醇乙氧基化物。

[0059] 在实施方式中,

[0060] • 去水山梨糖醇酯乙氧基化物是乙氧基化的去水山梨糖醇油酸酯, 具有 20 个亚乙基氧基基团并且具有 11 至 17 比如 12 至 17, 特别是 14 至 17 的 HLB;

[0061] • 蓖麻油乙氧基化物具有 30 至 45 个 EO 基团, 比如 30 至 35 个 EO 基团并且具有 10 至 14, 比如 11 至 13 的 HLB;

[0062] • 脂肪酸乙氧基化物是油酸, 具有 10 至 30 个 EO 基团, 优选 10 至 20 个 EO 基团并且具有 11 至 15, 比如 12 至 14 的 HLB; 而

[0063] 脂肪醇乙氧基化物是饱和的或不饱和的脂族醇,在烷基残基中具有 8 至 24 个碳原子,其衍生自相应脂肪酸或衍生自石化产品,并且具有 1 至 100 个,优选 2 至 50 个环氧乙烷单元 (EO) 和具有 10 至 13 优选 10.5 至 12 的 HLB。

[0064] 在实施方式中,配制剂中表面活性化合物 (B) 的量是至少 6.5 至 25,优选 7 至 20,优选 7 至 18,单位是重量%,基于所述经配制的组合物的总重量。

[0065] 在实施方式中,表面活性化合物 (B) 与活性成分 (A) 的比率为 1.6 至 10.0,优选 1.7 至 7.0。

[0066] 在实施方式中,活性成分 (A) 特别是阿维菌素的量是 1.5 至 15,优选 1.5 至 10,特别是 2 至 9,单位是重量%,基于所述经配制的组合物的总重量。

[0067] 在实施方式中,活性成分 (A) 的量是 6 至 10,优选 7 至 9,单位是重量%而 (B) 与 (A) 的比率为 1.5 至 3.0,优选 1.7 至 2.5。在这种情况下,活性成分优选是阿维菌素而表面活性化合物优选是去水山梨糖醇酯乙氧基化物。

[0068] 在实施方式中,活性成分 (A) 的量是 2 至 5,优选 2.5 至 4.5,单位是重量%而 (B) 与 (A) 的比率为 4.0 至 8.0,优选 5.0 至 6.5。在这种情况下,活性成分优选是阿维菌素而表面活性化合物优选是去水山梨糖醇酯乙氧基化物并且任选地还存在第二活性成分 (D)。

[0069] 在实施方式中,活性成分 (A) 的量是 2 至 5,优选 2.5 至 4.5,单位是重量%而 (B) 与 (A) 的比率为 4.0 至 7.0,优选 4.5 至 5.5。在这种情况下,活性成分优选是阿维菌素而表面活性化合物优选是去水山梨糖醇酯乙氧基化物并且任选地还存在第二活性成分 (D)。

[0070] 在实施方式中,活性成分 (A) 的量是 1.0 至 3.0,优选 1.5 至 2.5,单位是重量%而 (B) 与 (A) 的比率为 2.5 至 7.0,优选 4.0 至 5.5。在这种情况下,活性成分优选是阿维菌素而表面活性化合物优选是去水山梨糖醇酯乙氧基化物并且任选地还存在第二活性成分 (D)。

[0071] 在实施方式中,活性成分 (A) 的量是 1.0 至 3.5,优选 1.5 至 3.0,单位是重量%而 (B) 与 (A) 的比率为 2.0 至 6.0,优选 3.0 至 5.0。在这种情况下,活性成分优选是阿维菌素而表面活性化合物优选是去水山梨糖醇酯乙氧基化物并且任选地还存在第二活性成分 (D)。

[0072] 正确选择用于配制剂的适宜配制剂辅剂组分常常在很大程度上决定活性成分在施用之后是否能够显示其全部效力。当选择适宜成分以确保配制剂的物理化学稳定性时,必须考虑到不是每种活性成分都能够被处理为任意给定的配制剂类型而不损失稳定性和/或效力。在了解到包含 (A) 和 (B) 和任选地一种或多种其它活性成分的经验配制的组合物待配制于水基组合物中的情况下,技术人员知晓其它常规配制辅剂的适当选择和量,所述其它常规配制辅剂是比如表面活性剂,润湿剂,消泡剂,防冻剂,增稠剂,pH 缓冲剂,防腐剂,等。

[0073] 在实施方式中,已发现第一方面所定义的配制剂也受益于不同于 (B) 的一种或多种其它表面化合物的存在,此后称为表面化合物 (C)。在优选的实施方式中,表面化合物 (C) 是烷氧基化多芳基酚和烷氧基化多芳基酚磷酸酯。

[0074] 在实施方式中,烷氧基化多芳基酚是聚乙氧基化的芳基烷基酚,比如例如 2,4,6-三(1-苯基乙基)苯酚(三苯乙基苯酚),其具有的平均乙氧基化度为 10 至 80 优选 16 至 40,比如 SOPROPHOR BSU(RHODIA)。还适宜的是多芳基酚的 EO/PO 嵌段共聚物,

比如 SOPROPHOR796/P (RHODIA) 和 STEP-FLOW1500 (STEPAN)。

[0075] 磷酸酯类型表面活性剂的实例包括烷基酚聚烷氧基醚磷酸酯, 聚烷氧基醚磷酸酯的嵌段共聚物, 多芳基酚聚烷氧基醚磷酸酯和芳基酚聚烷氧基醚磷酸酯, 比如 SOPROPHOR3D33 (RHODIA)。

[0076] 在优选的实施方式中, 第一方面的经配制的组合物还包含作为表面活性化合物 (C) 的乙氧基化的三苯乙基苯酚和 / 或乙氧基化的三苯乙基苯酚磷酸酯。

[0077] 在实施方式中, 各表面活性的 (C) 存在的量为至多 3, 优选 2.8, 比如 0.5 至 2.5, 单位是重量%, 基于所述配制剂的总重量。

[0078] 在存在两种或多种表面活性化合物 (C) 的情况下, 任意两种表面活性化合物 (C) 优选非离子型 (C) 与离子型 (C) 的比率为 1:3 至 3:1, 比如 2:5 至 4:2, 优选 1:2 至 3:2。优选离子型表面活性化合物 (C) 是阴离子型, 比如乙氧基化的 (三苯乙基苯酚磷酸酯) 而非离子型表面活性化合物 (C) 是乙氧基化的 2, 4, 6-三(1-苯基乙基)苯酚 (三苯乙基苯酚)。

[0079] 在实施方式中, 第一方面的配制剂还得益于一种或多种惰性油, 比如中链甘油三酯 (比如 STEPAN108) 和油菜籽油甲基酯 (比如 STEPOSOL ROE-W)。

[0080] 本发明配制剂还可以以常规量包含农业化学配制剂领域已知的其它配制辅剂。上述辅剂包括, 但不限于, 表面活性剂 (比如阴离子型, 非离子型, 阳离子型), 防冻剂 (比如但不限于甘油, 乙二醇, 丙二醇, 一丙二醇, 己二醇, 1-甲氧基-2-丙醇, 环己醇), 缓冲剂 (比如但不限于氢氧化钠, 磷酸), 防腐剂 (比如但不限于 1, 2-苯并异噻唑啉-3-酮, 苯甲酸, 山梨酸, 甲醛, 对羟基苯甲酸甲酯与对羟基苯甲酸丙酯的组合及其衍生物), 稳定剂 (比如但不限于酸, 优选有机酸, 比如十二烷基苯磺酸, 乙酸, 丙酸或丁基羟基甲苯, 丁基羟基茴香醚), 增稠剂 (比如但不限于杂多糖和淀粉), 和消泡剂 (比如但不限于基于硅酮的那些, 特别是聚二甲基硅烷)。这些辅剂是可商购的和在本领域中已知。

[0081] 在实施方式中, 根据第一方面的配制剂还包含一种或多种不同于 (A) 的其它活性成分 (D)。所述其它活性成分能够是任意类型 (例如除草剂, 杀真菌剂, 杀昆虫剂, 杀线虫剂, 等), 并且能够是活性成分 (A) 的相同类型。

[0082] 适宜的其它活性成分的实例包括噻虫嗪, 吡虫啉, 噻虫胺, 七氟菊酯, 丁氟螨酯, 氯虫苯甲酰胺, 氰虫苯甲酰胺 (cyantraniliprole), 苯醚甲环唑, 氟虫腈, 啞菌酯和咯菌腈。

[0083] 在一种情况下, 经配制的组合物包含阿维菌素, 以及选自噻虫嗪, 吡虫啉, 噻虫胺, 虱螨脲, 高效氯氟氰菊酯, 七氟菊酯, 丁氟螨酯, 氯虫苯甲酰胺, 氰虫苯甲酰胺, 苯醚甲环唑, 氟虫腈, 啞菌酯和咯菌腈的一种或多种成分。

[0084] 其它活性成分 (D) 的量可以是 1 至 30, 优选 2 至 20, 比如 5 至 15, 单位是重量%, 基于所述配制剂的总重量。

[0085] 在实施方式中, 配制剂包含阿维菌素和噻虫嗪。

[0086] 在实施方式中, 配制剂包含阿维菌素和氯虫苯甲酰胺。

[0087] 在实施方式中, 配制剂包含阿维菌素和氰虫苯甲酰胺。

[0088] 在活性成分混合物的情况下, 其它活性成分 (D) 与活性成分 (A) 的比率可以是 1:1 至 8:1, 优选 2:1 至 6:1。

[0089] 在实施方式中, 配制剂包含阿维菌素和噻虫嗪, 其中噻虫嗪与阿维菌素的比率为

3.0 至 5.5,阿维菌素存在的量为 2.5 至 4.5 重量%,而 (B) 与 (A) 的比率为 5.0 至 6.5。

[0090] 在实施方式中,配制剂包含阿维菌素和氯虫苯甲酰胺,其中氯虫苯甲酰胺与阿维菌素的比率为 2.0 至 3.0,阿维菌素存在的量为 1.5 至 2.5 重量%,而 (B) 与 (A) 的比率为 4.0 至 5.5。

[0091] 在实施方式中,配制剂包含阿维菌素和氯虫苯甲酰胺,其中氯虫苯甲酰胺与阿维菌素的比率为 3.5 至 4.5,阿维菌素存在的量为 1.5 至 3.0 重量%,而 (B) 与 (A) 的比率为 3.0 至 5.0。

[0092] 在实施方式中,配制剂包含阿维菌素和噻虫嗪,其中噻虫嗪与阿维菌素的比率为 1.5 至 2.5,阿维菌素存在的量为 3 至 9 重量%,而 (B) 与 (A) 的比率为 2 至 7,优选 2.5 至 5.5。

[0093] 制备本发明配制剂的方法是常规的,其牵涉用研磨机来研磨固体颗粒比如活性成分,任选地与配制辅剂一起,以获得所希望的颗粒尺寸,然后与配制辅剂和溶剂组合。在实施方式中,水平式砂磨机比如 Netzsch zeta 研磨机是有利的。研磨介质的构成是玻璃,陶瓷,氧化铈稳定化的陶瓷,或氧化钇稳定化的陶瓷珠,尺寸范围为 0.3mm-1.2mm。所使用的其它类型研磨设备包括 Drais 研磨机, dyno 研磨机,和 / 或磨碎机 (attritor)。通过使配制剂通过介质高速循环以碎化颗粒的研磨室来减小固体颗粒尺寸。在固体活性成分的混合物的情况下,活性成分可以一起研磨,或分开地研磨然后组合以获得配制剂。

[0094] 一般地,经配制的组合物可以制备如下:

[0095] 将工业级活性成分(化合物 A)以固体形式加入含有至少一种适宜地润湿所述固体的表面活性剂的水溶液,获得浓缩的粗悬浮液(一般为 20-60 重量%活性成分)。该溶液可以含有多种在研磨过程中帮助颗粒分散和润滑的表面活性剂,以及组分比如消泡剂,防冻剂, pH 调节剂和防腐剂。在经由研磨减小颗粒尺寸之前,用适宜的混合装置比如 Cowles 桨片或转子-定子搅拌器彻底混合该悬浮液。

[0096] 取决于所用设备和研磨的活性成分,可以用如下装置进行研磨过程:单个研磨机,或另选多个装置,其中用一台研磨机减小初始的颗粒尺寸,并用又一研磨机磨碎至更细尺寸。用于两步方案的第一步骤的适当装置包括磨碎机,胶体研磨机, Dyno- 研磨机和 Eiger 研磨机,其中研磨介质可以由各种组合物组成而介质尺寸一般大于 1mm(标称球形珠)。用于两步方案的第二步骤的适当装置包括高能研磨机比如 Netzsch Lab Mini Zeta 和 Drais Superflow。这些装置的研磨介质一般具有的直径为 1mm 或更小并且可以包含坚硬、致密物质比如钨。

[0097] 取决于研磨装置的性质,可以通过再循环流体或使流体多次通过研磨室将悬浮液从粗颗粒尺寸研磨至细颗粒尺寸。随着固体颗粒尺寸被减小会产生热量,因此需要冷却悬浮液。

[0098] 一旦由适当的光散射装置测量确定已获得该悬浮液的所希望颗粒尺寸,则其已可用于本发明组合物的随后配制或可以用增稠剂比如黄原胶来进一步稳定化。该悬浮液称为“研磨基底”。

[0099] 用下述适当组分来最终的经配制组合物的浓缩物:比如水,消泡剂,防冻剂,防腐剂,流变学调节剂和悬浮辅剂,分散固体至一定浓度并以稀释形式施用时的额外表面活性剂,并且在本发明的情况中,使用第一方面所定义的非离子型表面活性化合物(化合物 B),

并任选使用其它活性成分的研磨基底。一般用可以适当批量搅拌和必需时可以进行较高剪切分散的标准叶轮来进行混合。在第二研磨基底组合物是微囊悬浮剂的情况下,制剂师会采取适当的已知预防措施(比如避免高剪切)来确保胶囊完整性。在某些情况下,活性成分的混合物可以一起共同研磨(例如,阿维菌素和氯虫苯甲酰胺),形成悬浮液混合物的希望颗粒尺寸,然后将该研磨基底与其它配制辅剂一起配制以获得根据本发明的配制剂组合物。

[0100] 最终的配制剂组分的添加次序可以变化并且取决于许多因素,包括可使用的设备和混合某些组分所需要的时间。

[0101] 在优选的实施方式中,第一方面所定义的配制剂具有活性成分(A)的悬浮颗粒,其在ISO 13320-1中所定义的 x_{50} 处具有的尺寸为0.1至0.9,优选0.4至0.8,特别是0.5至0.8,单位是 μm 。

[0102] 在优选的实施方式中,第一方面所定义的配制剂具有活性成分(A)的悬浮颗粒,其在ISO 13320-1中所定义的 x_{95} 处具有的尺寸为0.7至1.5,优选0.9至1.5,特别是1.0至1.4,单位是 μm 。

[0103] 第二或其它活性成分的颗粒尺寸(D90)可以与活性成分(A)的颗粒尺寸相同或不同。在实施方式中,氯虫苯甲酰胺的颗粒尺寸在ISO 13320-1中所定义的 x_{50} 处为0.1至0.9,优选0.1至0.8,特别是0.15至0.8,单位是 μm 。

[0104] 在实施方式中,氯虫苯甲酰胺的颗粒尺寸在ISO 13320-1中所定义的 x_{50} 处为0.1至0.9,优选0.4至0.8,特别是0.5至0.8,单位是 μm 。

[0105] 另外,经配制的组合物的颗粒尺寸可以不同于所希望的活性成分(A)的颗粒尺寸,原因是所述经配制的组合物具有其它固体或经分散的组分,比如着色剂和其它固体活性成分(D)。

[0106] 在实施方式中,经配制的组合物的颗粒尺寸在ISO 13320-1中所定义的 x_{95} 处为0.7至1.5,优选0.9至1.5,特别是1.0至1.4,单位是 μm ,并且独立于上述 x_{95} 尺寸,颗粒尺寸在ISO 13320-1中所定义的 x_{50} 处为0.1至0.9,优选0.4至0.8,特别是0.5至0.8,单位是 μm 。

[0107] 在实施方式中,根据第一方面的配制剂是浓悬浮剂或悬乳剂形式。

[0108] 尽管商用配制剂将被配制为浓缩物(称为预混组合物(或浓缩物,经配制的复合物(或产品)),最终用户(例如,农民,栽培者或植物繁殖材料处理者)通常在用溶剂(比如水)稀释之后才使用它们,其任选还含有一种或多种其它农药预混物和配制辅剂。农药组合物的稀释形式称为桶混组合物(或称为即施物(ready-to-apply),喷雾用肉汤,或浆料)。在某些环境中,农药组合物的最终用户还可以不加进一步稀释地使用商用农药组合物(配制剂)。因此,农药组合物如本文所用是指预混组合物或桶混组合物。

[0109] 与配制剂的性质类似,施用方法如叶面、浸渍、喷雾、雾化、喷粉、撒播、包衣或灌注是根据目标对象和主要环境来选择的。

[0110] 桶混组合物通常用溶剂(例如水)稀释包含不同农药和任选其它辅剂的一种或多种预混组合物来配制。

[0111] 适宜的载体和助剂可以是固体或液体并且是配制剂技术中通常使用的物质,例如天然或再生矿物质、溶剂、分散剂、润湿剂、增粘剂、增稠剂、粘合剂或肥料。

[0112] 通常地,用于叶面或土壤施用的桶混配制剂包含 0.1 到 20%、特别是 0.1 到 15% 的活性成分化合物,和 99.9 到 80%、特别是 99.9 到 85% 的固体或液体辅剂(包括例如溶剂,比如水),其中按所述桶混配制剂计所述辅剂可以是 0 到 20%、特别是 0.1 到 15% 的量的表面活性剂。

[0113] 正常情况下,用于种子处理施用的桶混配制剂包含 0.25 到 80%、特别是 1 到 75% 的活性成分化合物,和 99.75 到 20%、特别是 99 到 25% 的固体或液体辅剂(包括例如溶剂,比如水),其中按所述桶混配制剂计所述辅剂可以是 0 到 40%、特别是 0.5 到 30% 的量的表面活性剂。

[0114] 因此,根据本发明的经配制的组合物也可以与其它农药配制剂、配制辅剂和助剂(本身并未显示农药活性的物质通常是作物油浓缩物和表面活性剂的混合物)组合使用。

[0115] 在实施方式中,非离子型助剂优选与本发明的农药组合物一起使用。

[0116] 非离子型助剂产品范围的实例包括 ATPLUS, ATPLUS MBA, BRIJ, SYNPERONIC, ATLAS G, ATLOX, 吐温, 和 CROVOL。特定的实例包括 PENETRATOR, PENETRATOR Plus, ADIGOR, AGORA, ATPLUS411F, ATPLUS463, SILWETL77, ATLOXSEMKOTE E-135, ALKAMULBR, TURBOCHARGED, CET SPEED, DYNE-AMIC。

[0117] 特定的实例是:

[0118] DYNE-AMIC 是高度精制的蔬菜油与基于有机硅的表面活性剂相组合的共混物。

[0119] ATPLUS 411F 是基于石蜡的石油与表面活性剂共混物的混合物。

[0120] ATPLUS 463 是矿物质油与非离子型表面活性剂的共混物。

[0121] PENETRATOR Plus 是轻石蜡油至中等石蜡油,多元醇脂肪酸酯,其聚乙氧基化的酯,乙氧基化的烷基芳基磷酸酯的混合物。

[0122] SILWET L-77 是聚氧化烯烃修饰的七甲基三硅烷。

[0123] TURBOCHARGE D 是矿物质油与非离子型表面活性剂的共混物。

[0124] ALKAMUL BR 是蓖麻油乙氧基化物 40。

[0125] CET SPEED 是油烯基醇聚乙二醇醚的共混物。

[0126] ADIGOR 是石油馏分,脂肪酸甲酯和醇乙氧基化物的共混物。

[0127] AGORA 是石油,醇和乳化剂共混物的共混物。

[0128] ATLOX SEMKOTE E-135 是乙烯乙酸乙烯酯三聚物。

[0129] 将某些助剂用于含有某些农药的桶混组合物中提供出乎意料的有关农药残留水平控制的益处。这种助剂是本文描述的非离子型助剂。农药是第一方面所定义的那些,优选阿维菌素。

[0130] 本发明提供防治或预防病原性损害或病虫害损害的方法。本发明配制剂和含水的农药悬浮液组合物可以用于防治病原和/或病虫害损害的不同目标(比如叶面,土壤或植物繁殖材料处理)。

[0131] 所防治的病原体和/或病虫害取决于所施用组合物中存在的活性成分。

[0132] 用于病原和/或病虫害防治的活性成分的量会根据特定的活性成分(例如,阿维菌素一般以低于高效氯氟氰菊酯的量来施用)、土壤性质、栽培作物类型、主要气候条件而变化,并且可以通过生物学试验来确定。

[0133] 阿维菌素至栽培作物处所的典型施用率为 1 至 100g 每公顷(g/公顷),比如 3 至

90g/公顷,特别是6至60g/公顷,优选9至36g/公顷,最优选12至27g/公顷。取决于植物和环境,农药可以在植物生长期间施用一次或数次,例如,1至6或1至4次(例如,对于番茄作物收获组合在收获之前可以施用多至6次),并且上述量是针对各次施用的。

[0134] 用于繁殖材料上的活性成分的量根据特定的活性成分(例如,阿维菌素一般以低于高效氯氟氰菊酯的量来施用),繁殖材料类型(例如,种子或块茎)和植物(例如,基于相等重量的种子,小麦种子一般地具有较油籽油菜籽更少的附着其上的活性成分)而变化,并且使得经定义的农药颗粒是提供所希望的农药作用的有效量,其可以通过生物学试验来确定。

[0135] 因此,施用量可以是6g至250kg每100kg种子。一般地,用于禾谷类种子的施用量为23g至740g,优选5g至600g,每100kg种子;和用于油籽油菜籽的施用量可以是700g至25kg,优选1.5kg至20kg,每100kg种子。一般地,阿维菌素处理至棉花种子上的量为0.1至0.2mgai/种子,处理至番茄种子上的量为0.3至0.6mg活性成分/种子而处理至大豆种子上的量为0.1至0.2mg活性成分/种子。

[0136] 因此,本发明也提供用第一和第二方面分别定义的配制剂和含水的悬浮液组合物来处理的植物繁殖材料。

[0137] 本发明特别适于农业上重要的植物,这是指以商业规模收获或栽培的植物。

[0138] 上述农学植物(或作物)的实例是禾谷类,比如小麦,大麦,黑麦,燕麦,稻,玉米或高粱;甜菜,比如糖用或饲用甜菜;果实,例如仁果,核果和浆果,比如苹果,梨,李,洋李,桃,扁桃,樱桃或浆果,例如草莓,木莓或黑莓;豆科植物,比如菜豆,小扁豆,豌豆或大豆;油状物作物比如油籽油菜,芥菜,罂粟,橄榄,向日葵,椰子,蓖麻,可可或花生;西葫芦科植物,比如南瓜,黄瓜或甜瓜;纤维植物比如棉花,亚麻,大麻或黄麻;柑橘类水果比如橙,柠檬,葡萄柚或红桔;蔬菜比如菠菜,莴苣,芦笋,卷心菜类别,胡萝卜,洋葱,红辣椒,番茄,马铃薯,或辣椒;月桂科植物比如鳄梨,肉桂植物或樟脑;和烟草,坚果(比如胡桃),咖啡,茄子,甘蔗,茶,胡椒,葡萄藤,啤酒花,香蕉科植物,制胶植物和观赏植物。重要的还有饲草作物比如禾本科草和豆科植物。

[0139] 适宜的靶标作物还包括前述类型的转基因作物植物。本发明所用的转基因作物植物是植物或其繁殖材料,通过重组DNA技术的方法以这样的方式将其转化,使得它们例如能够合成选择性作用的毒素,所述毒素已知例如来自产生毒素的无脊椎动物特别是节足动物门(Arthropoda),可以得自苏云金杆菌(*Bacillus thuringiensis*)菌株;或者已知来自植物,比如凝集素;或者另选地能够表达除草或杀真菌抗性。这种毒素或可合成这种毒素的转基因植物的实例,公开于如EP-A-0374753、W093/07278、W095/34656、EP-A-0427529和EP-A-451878中,并通过援引并入本申请。

[0140] 本文所提及农药的结构描述可以参见e-Pesticide Manual,版本3.1,第13版,编者CDC Tomlin, British Crop Protection Council, 2004-05。

[0141] 在本发明的各个方面和实施方式中,“基本上包含”及其变化是“包含”及其变化的优选表现形式,而“由……组成”及其变化是“基本由……组成”及其变化的优选表现形式。

[0142] 以举例说明的方式提供下述实施例,并非用来限制本发明。

实施例

[0143] 制备实施例**[0144] P. 1 制备阿维菌素研磨基底**

[0145] 在适宜尺寸的容器中,将多芳基酚烷氧基化物 (Soprophor BSU, 28.4g) 和多芳基酚烷氧基化物磷酸酯 (Soprophor3D33, 18.9g) 加入饮用水 (622.5g) 并混合。伴随混合再加入丙二醇 (94.7g), 消泡剂 (Antifoam1510, 3.8g), 随后加入阿维菌素 (900g)。用氢氧化钠 (25%水溶液, 1.2g) 将混合物的 pH 调节至大约 pH6。首先使粗悬浮液通过 Dyno- 研磨机 (0.6 升研磨室体积) 从而将悬浮颗粒的颗粒尺寸减小至 50 微米以下, 随后在 Netzsch Lab Mini Z IIE 研磨机上以再循环模式研磨直到悬浮颗粒的颗粒尺寸达到 1.5 微米 (X_{95}) 以下。

[0146] P. 2 制备实施例 2

[0147] 在适宜尺寸的容器中,用 Cowles 叶轮混合丙二醇 (31.3g), 多芳基酚烷氧基化物 (Soprophor BSU, 6.2g), 多芳基酚烷氧基化物磷酸酯 (Soprophor3D33, 22.5g), 聚氧化烯烃去水山梨糖醇酯 (吐温 80, 127.7g), 防腐剂 (Proxel GXL, 0.6g) 和消泡剂 (Antifoam1510, 1.3g)。伴随持续混合加入饮用水 (442.0g) 和阿维菌素研磨基底 (P. 1, 120.0g)。加入增稠剂 (Kelzan, 1.9g), 混合 1 小时以确保令人满意的分散度。用氢氧化钠 (25%水溶液, 1.0g) 将浓悬浮剂 pH 调节至大约 6。

[0148] P. 3 制备实施例 13

[0149] 步骤 1: 在适宜尺寸的容器中,将丙二醇 (119.2g), 多芳基酚烷氧基化物磷酸酯 (Soprophor3D33, 40.6g) 和多芳基酚烷氧基化物 (Soprophor BSU, 20.1g) 混合至均匀。伴随混合再加入饮用水 (517.1g), 消泡剂 (Antifoam1500, 1.0g) 和氢氧化钾 (50%水溶液, 1.99g), 随后加入活性成分 (D) (287.4g)。用 Netzsch Lab Mini Z IIE 研磨机研磨粗悬浮液直到悬浮颗粒的颗粒尺寸达到 1.2 微米 (X_{95}) 以下, 获得活性成分的研磨基底。

[0150] 步骤 2: 此后, 在适宜尺寸的容器中, 将丙二醇 (485.3g), 聚氧化烯烃去水山梨糖醇酯 (吐温 80, 400.0g), 多芳基酚烷氧基化物磷酸酯 (Soprophor3D33, 59.1g) 和多芳基酚烷氧基化物 (Soprophor BSU, 75.1g) 混合至均匀。伴随混合加入饮用水, 消泡剂 (Antifoam1500, 13.1g), 氢氧化钾 (50%水溶液, 2.6g), 防腐剂 (Proxel GXL, 12.5g), 随后加入阿维菌素研磨基底 (P. 1, 171.7g) 和在步骤 1 中制备的研磨基底 (30 重量%, 750.2g)。加入增稠剂 (Rhodopol23, 9.5g) 和助悬剂 (Attaflow FL, 100.1g), 混合至完全分散。

[0151] P. 4 制备实施例 15

[0152] 步骤 1: 在适宜尺寸的容器中, 用 Cowles 叶轮以温和搅动来混合饮用水 (3104.0g), 木质素磺酸盐 (Borresperse NA, 61.2g), 丙二醇 (243.9g), 多芳基酚烷氧基化物磷酸酯 (Soprophor3D33, 175.5g) 和消泡剂 (Antifoam1510, 30.9g)。加入活性成分 (D) (2442.3g) 直到充分混合。用氢氧化钠 (25%水溶液, 8.6g) 将粗悬浮液 pH 调节至大约 4.6。将悬浮液两次通过 Dyno- 研磨机 (0.6 升研磨室) 进行研磨, 使得颗粒尺寸为 8.0 微米 (X_{95}), 获得活性成分的研磨基底。

[0153] 步骤 2: 此后, 在适宜尺寸的容器中, 加入饮用水 (6700.0g) 和聚氧化烯烃去水山梨糖醇酯 (吐温 80, 1996.0g), 温和搅动至均匀。加入防腐剂 (Proxel GXL, 8.1g), 在步骤 1 中制备的研磨基底 (2042.0g) 和阿维菌素研磨基底 (P. 1, 819.6g) 和助悬剂 (Attaflow FL, 236.0g), 以温和搅动进行混合。伴随激烈搅动缓慢地加入增稠剂 (Rhodopol23, 18.7g)。用氢氧化钠 (25%水溶液, 0.5g) 将 pH 调节至大约 6.5, 将此浓悬浮剂再混合 1 小时。

[0154] P. 5 制备实施例 E

[0155] 步骤 1:此后,在适宜尺寸的容器中,加入悬乳剂 (P. 6, 62. 49g), 饮用水 (52. 73g), 防腐剂 (Acticide GA, 0. 23g) 和消泡剂 (Antifoam1500, 0. 19g), 温和搅动至均匀。加入阿维菌素研磨基底 (P. 1, 4. 33g), 以温和搅动进行混合。用硫酸 (85%, 0. 05g) 将 pH 调节至大约 5. 4, 以温和搅动进行混合。加入助悬剂 (Attaflow FL, 1. 67g) 并以温和搅动进行混合, 伴随激烈搅拌缓慢加入增稠剂 (Rhodopol23, 0. 30g), 将此浓悬浮剂再混合 30 分钟。

[0156] P. 6 制备实施例 20

[0157] 步骤 1:在适宜尺寸的容器中,将多芳基酚烷氧基化物磷酸酯 (Soprophor3D33, 35. 13g) 和多芳基酚烷氧基化物 (Soprophor BSU, 34. 74g) 混合至均匀。伴随混合再加入饮用水 (442. 0g), 消泡剂 (Antifoam1500, 2. 22g) 和氢氧化钾 (50%水溶液, 2. 16g), 随后加入活性成分 (D) (475. 8g)。用 Netzsch Lab Mini Z IIE 研磨机研磨粗悬浮液直到悬浮颗粒的颗粒尺寸达到 1. 8 微米 (X_{95}) 以下, 获得活性成分的研磨基底。

[0158] 步骤 2:此后,在适宜尺寸的容器中,加入饮用水 (80. 0g), 多芳基酚烷氧基化物 (Soprophor BSU, 40. 4g) 和丙二醇 (32. 0g), 经由 Silverson 搅拌器 (3. 0rpm) 用高剪切混合至均匀。缓慢加入油菜籽油甲基酯 (Steposol ROE-W, 48. 0g) 至速率为 3. 5rpm 的 Silverson 搅拌器。在该速率下继续混合 4 分钟, 达到 0. 61 微米 (X_{95}) 的颗粒尺寸。

[0159] 步骤 3:此后,在适宜尺寸的容器中,加入在步骤 2 中制备的悬乳剂 (62. 57g), 饮用水 (25. 75g), 防腐剂 (Acticide GA, 0. 19g) 和消泡剂 (Antifoam1500, 0. 17g), 温和搅动至均匀。加入在步骤 1 中制备的研磨基底 (26. 30g) 和阿维菌素研磨基底 (P. 1, 4. 28g) 和助悬剂 (Attaflow FL, 1. 54g), 以温和搅动进行混合。伴随激烈搅拌缓慢加入增稠剂 (Rhodopol23, 0. 28g)。再混合浓悬浮剂 30 至 40 分钟或者混合直到均质。

[0160] 适当调整活性成分、惰性物浓度和类型以及颗粒尺寸以类似地制备其余实施例。

[0161] 实施例 J&K 是阿维菌素的商用乳油实施例 J 是 US 产品, 称为 AGRIMEK 而实施例 K 是欧洲产品, 称为 VERTIMEC

[0162]

表 1: 配制剂实施例 (重量%)

	A	1	B	2	C	D	3	4
阿维菌素 (组分(A))	8.24	8.24	8.00	8.00	4.00	4.03	4.02	4.01
聚氧化烯烃-去水山梨糖醇酯, 具有 15 的 HLB (组分(B))	-	16.67	-	17.00	-	-	16.91	17.00
聚氧化烯烃-去水山梨糖醇酯, 具有 16 的 HLB (组分(B))	-	-	-	-	-	-	-	-
烷氧基化多芳基酚 (组分(C))	1.00	0.81	1.00	1.00	0.92	0.91	0.92	0.93
烷氧基化多芳基磷酸酯 (组分(C))	1.48	1.25	1.50	1.50	1.38	1.39	1.36	1.38
防冻剂	4.95	4.95	5.02	5.00	4.59	4.58	4.58	4.57
消泡剂	0.20	0.20	0.20	0.25	0.20	0.21	0.21	0.18
防腐剂	0.06	0.06	0.08	0.10	0.09	0.10	0.08	0.09
增稠剂	0.13	0.13	0.15	0.25	0.24	0.27	0.24	0.27
pH 缓冲剂	0.25	0.12	0.12	0.11	0.10	0.07	0.10	0.10
水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
组分 A 的颗粒尺寸, x50 (µm)	3.0	3.0	0.7	0.7	2.07	0.57	0.57	2.07
组分 A 的颗粒尺寸, x95 (µm)	12	12	1.5	1.5	9.87	1.35	1.35	9.87
配制剂的颗粒尺寸, x50 (µm)	3.0	3.0	0.7	0.7	2.07	0.57	0.57	2.07
(B): (A) 的比率	-	2.0	-	2.1	-	-	4.3	4.3

[0163]

表 2: 配制剂实施例 (重量%)

	5	6	7
阿维菌素 (组分 (A))	4.02	4.00	8.0
聚氧化烯炔-去水山梨糖醇酯, 具有 15 的 HLB (组分 (B))	-	-	17.00
聚氧化烯炔-去水山梨糖醇酯, 具有 16 的 HLB (组分 (B))	16.98	16.91	-
烷氧基化多芳基酚 (组分 (C))	0.90	0.92	-
烷氧基化多芳基酚磷酸酯 (组分 (C))	1.39	1.38	-
配合/物有机磷酸酯, 游离酸	-	-	1.00
嵌段共聚物 P0/B0	-	-	1.00
防冻剂	4.58	4.57	5.00
消泡剂	0.20	0.20	0.21
防腐剂	0.08	0.10	0.11
增稠剂	0.24	0.24	0.25
pH 缓冲剂	0.08	0.08	0.11
水	余量	余量	余量
组分 A 的颗粒尺寸, x50 (μm)	0.57	2.07	-
组分 A 的颗粒尺寸, x95 (μm)	1.35	9.87	1.5
配制剂的颗粒尺寸, x50 (μm)	0.57	2.07	-
(B): (A) 的比率	4.2	4.2	2.1

[0164]

表 3: 配制剂实施例 (重量%)

	8	9	10	F	11	12
阿维菌素 (组分 A))	1.75	1.78	1.87	1.73	1.71	1.78
聚氧化烯烃-去水山梨糖醇酯, 具有 15 的 HLB (组分 B))	8.24	-	-	-	-	-
妥尔油脂肪酸, 具有 13 的 HLB (组分 B)	-	20.22	-	-	-	-
蓖麻油与 B0 的缩合产物, 具有 13 的 HLB (组分 B)	-	-	9.97	-	-	-
聚氧化烯烃-去水山梨糖醇酯, 具有 13.3 的 HLB (组分 B))	-	-	-	-	8.33	-
聚氧化烯烃-去水山梨糖醇酯, 具有 16 的 HLB (组分 B))	-	-	-	-	-	8.27
烷氧基化多芳基酚 (组分 C))	1.84	10.11	-	1.87	1.87	1.85
烷氧基化多芳基酚磷酸酯 (组分 C))	2.00	0.06	-	1.86	1.87	1.88
油莱籽油甲基酯 (油状物)		12.13	-			
中链甘油三酯 (油状物)		-	11.97			
防冻剂	11.47	9.56	21.43	11.64	11.65	11.65
消泡剂	0.23	0.15	0.13	0.26	0.29	0.26
防腐剂	0.26	0.19	0.26	0.25	0.28	0.32
增稠剂	2.22	1.60	1.43	2.25	2.31	2.69
碱 pH 缓冲剂	0.23	0.004	0.004	0.09	0.05	0.04
酸 pH 缓冲剂	-	0.04	0.06	-	-	-
水	余量	余量	余量	余量	余量	余量
组分 A 的颗粒尺寸, x50	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
组分 A 的颗粒尺寸, x95	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
配制剂的颗粒尺寸, x50	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
(B): (A) 的比率	4.7	11.4	5.3	-	4.9	4.6

[0165]

表 4: 配制剂实施例 (重量%)

	13	14	15	16	G
阿维菌素 (组分(A))	1.71	2.12	3.02	3.43	1.71
共-活性成分 (组分(D))	4.29*	8.49*	13.85+	6.86+	4.29
聚氧化烯-去水山梨糖醇酯, 具有 15 的 HLB (组分(B))	8.00	8.00	17.00	17.00	-
烷氧基化多芳基酚 (组分(C))	1.84	2.14	0.06	0.07	1.80
烷氧基化多芳基酚磷酸酯 (组分(C))	1.84	2.77	1.09	0.60	1.78
木质素磺酸盐	0	0	0.35	0.17	-
防冻剂	11.69	10.32	1.70	1.04	11.56
消泡剂	0.29	0.30	0.20	0.12	0.28
防腐剂	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
增稠剂	0.19	0.19	0.15	0.16	0.19
pH 缓冲剂	0.08	0.11	0.30	0.31	0.08
助悬剂	2.00	1.94	1.91	2.00	2.00
水	余量	余量	余量	余量	余量
活性成分(A)的颗粒尺寸, x50	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
活性成分(A)的颗粒尺寸, x95	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
活性成分(D)的颗粒尺寸, x50	0.5	0.5	2.9	2.9	0.5
活性成分(D)的颗粒尺寸, x95	1.3	1.5	8.0	8.0	1.3
颗粒尺寸, x50 (配制剂)	0.5	0.5	1.6	1.6	0.5
(B): (A)的比率	4.7	3.8	5.6	5.0	-

* 羧虫苯甲酰胺; + 噻虫嗪

[0166]

表 5: 配制剂实施例 (重量%)

	17	18	19	20	21	22	23	H
阿维菌素 (组分 A))	1.71	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
氟虫苯甲酰胺 (组分 D))	5.98	8.75	8.75	8.75	8.75	8.75	8.75	8.75
聚氧化烯炔-去水山梨糖醇酯, 具有 15 的 HLB (组分 B))	20.04	20.13	20.14	-	-	-	8.29	-
妥尔油脂肪酸, 具有 13 的 HLB (组分 B)	-	-	-	-	20.05	20.32	-	-
蓖麻油与 E0 的缩合产物, 具有 13 的 HLB (组分 B)	-	-	-	10.00	-	-	-	-
聚氧化烯炔-去水山梨糖醇酯, 具有 13.3 的 HLB (组分 B))	-	-	-	-	-	-	-	-
聚氧化烯炔-去水山梨糖醇酯, 具有 16 的 HLB (组分 B))	-	-	-	-	-	-	-	-
烷氧基化多芳基酚 (组分 C))	0.53	0.77	0.79	0.79	0.78	0.79	2.57	11.00
烷氧基化多芳基酚磷酸酯 (组分 C))	0.55	0.79	0.81	0.81	0.80	0.81	2.38	0.81
油菜籽油甲基酯 (油状物)	-	-	-	-	-	-	-	12.26
中链甘油三酯 (油状物)	-	-	-	10.00	-	-	-	-
防冻剂	20.96	21.00	20.97	9.34	20.82	21.02	4.98	9.57
消泡剂	0.17	0.18	0.23	0.14	0.18	0.18	0.31	0.18
防腐剂	0.20	0.25	0.24	0.23	0.24	0.23	0.23	0.21
增稠剂	1.22	1.18	1.25	1.21	1.17	1.25	1.91	1.21
碱 pH 缓冲剂	0.04	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.19	0.06
酸 pH 缓冲剂	0.05	0.10	0.02	0.45	0.09	0.29	0.02	0.02
水	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量	余量
组分 A 的颗粒尺寸, x50	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57	0.57
组分 A 的颗粒尺寸, x95	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
组分 D 的颗粒尺寸, x50	0.48	1.06	0.48	0.48	1.06	0.48	0.48	0.48
组分 D 的颗粒尺寸, x95	1.80	11.80	1.80	1.80	11.80	1.80	1.80	1.80
(B): (A) 的比率	11.7	11.5	11.5	5.7	11.5	11.6	4.7	-

[0167] 稀释测试:

[0168] 稀释测试在室温下进行。用 Eppendorf 移液器将各 4mL 的配制剂分散入 100mL 玻

璃刻度量筒中的 96mL 水中。使用具有不同的水硬度水平的水，例如相应于 50ppm, 342ppm 和 1000ppm 的二价离子（亦即钙和镁）浓度。选择时间间隔以模拟经稀释产品用于撒药设备（1、2 或 4 小时）和过夜（24 小时）的典型放置“间隔”。翻转稀释液 20 轮次并让其静置。在放置所希望的时间之后于量筒上标记沉淀体积，在 24 小时的读数之后随之使它们经受翻转循环直到各量筒底部视觉上不存在沉淀。手工进行翻转（参见表 X 和 Y 的结果）。

[0169]

实施例	活性成分 (A) 的颗粒尺寸 (D95/D50, 微米)	用于稀释的水硬度 (ppm)	沉淀 (mL)				% 浆液 (serum)	放置过夜之后再翻转次数
			1 小时	4 小时	24 小时			
3	1.35/0.57	50	-	-	-	-	2	
3	1.35/0.57	342	-	-	-	-	2	
3	1.35/0.57	1000	-	-	-	-	2	
4	9.87/2.07	50	-	-	-	1.0	15	
4	9.87/2.07	342	-	-	0.5	1.5	11	
4	9.87/2.07	1000	-	-	0.5	1.5	13	
5	1.35/0.57	50	-	-	-	-	7	
5	1.35/0.57	342	-	-	-	-	4	
5	1.35/0.57	1000	-	-	0.25	-	7	
6	9.87/2.07	50	-	-	0.5	1.0	8	
6	9.87/2.07	342	-	-	0.75	1.0	6	
6	9.87/2.07	1000	-	痕量	0.5	1.0	10	
D	1.35/0.57	50	-	-	-	-	10	
D	1.35/0.57	342	-	-	-	-	10	
D	1.35/0.57	1000	-	-	-	-	10	
C	9.87/2.07	50	-	-	-	1.0	14	
C	9.87/2.07	342	-	-	0.25	1.0	12	
C	9.87/2.07	1000	-	-	0.5	1.0	16	

表 X

[0170]

表 Y

实施例	活性成分 (D) 的颗粒尺寸 (D95, D50, 微米)	活性成分 (A) 的颗粒尺寸 (D95, 微米)	用于稀释的水硬度 (ppm)	沉淀, 1 小时, mL	沉淀, 2 小时, mL	沉淀, 过夜, mL	放置过夜之后的再翻转次数
12	8.52, 1.07	1.16	50	无	无	痕量	22
12	8.52, 1.07	1.16	1000	痕量	痕量	1.5	12
G	8.52, 1.07	1.16	50	痕量	痕量	痕量	31
G	8.52, 1.07	1.16	1000	痕量	痕量	0.5	12
12(2)	4.56, 0.69	1.16	50	无	痕量	痕量	23
12(2)	4.56, 0.69	1.16	1000	无	0.25	2.5	5
G(2)	4.56, 0.69	1.16	50	无	痕量	痕量	20
G(2)	4.56, 0.69	1.16	1000	痕量	0.25	3	9
12(3)	1.34, 0.17	1.16	50	无	无	痕量	6
12(3)	1.34, 0.17	1.16	1000	无	无	0.25	6
G(3)	1.34, 0.17	1.16	50	无	无	痕量	8
G(3)	1.34, 0.17	1.16	1000	无	痕量	0.5	8

注: 实施例 12(2)、12(3) 在组成上对应实施例 12 而实施例 G(2) 和 (G3) 在组成上对应实施例 G, 但是在与含有活性成分 (A) 的组合物混合之前对活性成分 (D) 组分的研磨有变化。

[0171] 实施例 B1- 在菜豆 (*Phaseolus vulgaris*) 上针对二斑叶螨 (*Tetranychus urticae*) 的透叶试验

[0172] 用二斑叶螨混合种群侵染 2 周龄菜豆植物的下侧。用树胶屏障围绕叶子下侧边缘以阻止叶螨移动到叶子上侧。在侵染一天之后,用轨道喷雾器 (track sprayer) 以 200L/公顷含有不同量 Penetrator Plus 的实施例 2 产品自顶部处理植物。植物在温室中温育 9 日,评价针对卵和活动阶段的致死率 (ABA 效力结果参见表 A)。

[0173] 实施例 B2 在蔬菜上防治叶螨属 (*Tetranychus* sp.) 成虫

[0174] 在尺寸 14m² 的小区中,以 9 克 / 公顷的处理用量进行各组合物的两次叶面喷雾施用 (在第一次施用之后 7 日进行第二次)。各处理进行三次重复。将各助剂加入桶混的基于 17ml 产品 / 公顷的实施例 1 配制剂。在移植之后 71 日进行第一次施用,通过自各小区以不同间隔摘取 20 片叶子评价针对活动阶段的致死率 (结果参见表 B)。

[0175] 实施例 B3 在马铃薯上防治科罗拉多马铃薯甲虫 (*Colorado potato beetle*)

[0176] 在尺寸 7.5m² 的小区中,以 1 克 / 公顷的处理用量进行各组合物的叶面喷雾施用。各处理进行三次重复。将各助剂加入桶混的基于 2ml 产品 / 公顷的实施例 1 配制剂。在栽种之后 53 日进行施用,通过以不同间隔计数存活幼虫 (Larvae) 每小区并将数据转化为 % 防治来评价针对幼虫的致死率 (结果参见表 C)。

[0177] 实施例 B4 :在菊花上防治三叶草斑潜蝇 (*Liriomyza trifolii*) 的蛹

[0178] 用很大群体的成虫潜蝇 (leafminers) 侵染罐栽菊花植株使得它们产卵。在初始侵染之后四日,用压缩 CO₂ 式便携喷雾器以 1800L/ 公顷的施用体积来喷雾植物。在施用之后将植物在温室中温育 9 日,通过计数各处理得到的蛹数目每植株进行评价 (结果参见表 D)。

[0179] 实施例 B5 :残留研究

[0180] 在尺寸 25 英尺 x5 英尺,种有 2 行 Romaine 莴苣 (30" 行距,8" 植株间距,也即 -70 植株 / 小区) 的小区中,以 0.038 磅活性成分每英亩的用量作为叶后撒施喷雾进行下表所列处理的单次施用。各处理进行两次重复,各次重复都具有对照。对于各样品收集至少 -3 磅莴苣叶。在最末一次施用之后 (DALA)0,0.25 (相当于 6 小时),3,7,14 和 21 日收获样品。喷雾一旦干燥就收获 0-DALA 样品。冰冻运输样品,通过用桌面式研磨机将其与干冰一起研磨来制备试样。用 HPLC- 荧光方法分析阿维菌素残留 (结果参见表 E)。

[0181]

处理	施用	施用类型	GPA
1	对照	—	—
2	实施例 J (比较)	叶后撒施/在成熟叶片收获日进行	29.5
3	实施例 A	叶后撒施/在成熟叶片收获日进行	29.9
4	实施例 2	叶后撒施/在成熟叶片收获日进行	30.5
5	实施例 J 和 0.25% v/v 的 Dyne-Amic®	叶后撒施/在成熟叶片收获日进行	29.7
6	实施例 A 和 0.25% v/v 的 Dyne-Amic®	叶后撒施/在成熟叶片收获日进行	30.1
7	实施例 2 和 0.25% v/v 的 Dyne-Amic®	叶后撒施/在成熟叶片收获日进行	29.9

[0182] 实施例 B6 :UV 降解研究

[0183] 采用使用氙弧光灯和特殊 UV- 滤器 (零件编号 56052371) 的 Atlas SUNTEST XLS+ 设备 (零件编号 55007820) 模拟自然日光的光谱和强度来评价光稳定性。

[0184] 将各处理剂稀释于超纯水 (或含有 0.1% Penetrator Plus 的超纯水) 中, 得到含 125ppm 阿维菌素的稀释液。用配有玻璃式 100 μ l Hamilton 注射器的 Hamilton PB600 重复式分配器将 8x2 μ l 液滴分配至预先标记的玻璃显微镜载玻片上。对于各处理剂一般为七或八片。让它们干燥, 随后用清洁的 UV 透明性二氧化硅载玻片覆盖从而使得沉积物的挥发性损失最小化。对于各化合物都有一个载玻片未被辐射, 将其指定为时间零 (T0)。将制备的其余载玻片置于 SUNTEST XLS+ 中的水冷样品台 (连接至设定为 15°C 的循环水浴) 上进行辐射, 辐射时间为 30 分钟至 43 小时。

[0185] 为了定量化合物的剩余量, 对于各处理从 SUNTEST 设备取出一个载玻片, 在小药刀的柄上断开成两半, 将清洁侧并在一起并置于 60ml 的带螺旋盖的宽颈玻璃罐。用 2x2.5 毫升的 50:50 (80/20MeCN/THF):0.1% H₃PO₄ 冲洗罐中的二氧化硅载玻片, 盖上盖, 将罐超声 30 分钟。用 LC-MS 分析之前将全部罐放置在室温下的遮盖容器中, 不再进一步处理 (结果参见表 F)。

[0186] 实施例 B7 :

[0187] 用所述产品处理在室外繁殖容器中生长的两株金色 Delicious 苹果植株 (1-2 年树龄)。在施用产品之前定义并标记新叶和老叶的处理区域。用标记笔在各叶片上标记水平带 (自叶梢以下大约 3/4 处)。用手持式移液管将全部处理剂作为 10x0.5 μ l 的微滴 (相应于 25 μ g 活性成分 / 叶) 施用至各叶片上的标记区, 每种处理剂使用四个叶片重复样, 不处理标记区外的植物。所述产品是 AGRIMEK, 实施例 2, 和含 0.25% v/v 园艺喷雾油 (也即夏用油) 的实施例 2。在处理之后 1、3 和 6 日, 评价各产品处理剂使用的全部四片叶子上的叶表面或叶组织内的阿维菌素残留。表面分析牵涉用丙酮随后氯仿来洗涤叶子, 然后进行 LCMS; 而对叶组织内的分析牵涉冷冻叶片, 在 5ml 丙酮中均匀化, 离心并将 1ml 所得上清液用于 LCMS 分析 (结果参见表 G 和 H)。

[0188]

表 A: 二斑叶螨 (Tetranychus urticae) 的防治

ABA 活性成分, ppm	各种量的 Penetrator Plus, 基于%, v/v		
	0	0.05	0.1
12.5	35	100	100
3	0	97	100
0.8	0	40	96
0.2	0	0	47

表 B: 叶螨属 (Tetranychus sp.) 成虫的防治

ABA 配制剂, 9g 活性成分/公顷	助剂, 17 ml 产品/公顷	施用 1 之后 3 天, %	施用 1 之后 5 天, %	施用 1 之后 7 天, %	施用 2 之后 3 天, %	施用 2 之后 7 天, %	施用 2 之后 0 天, %	施用 2 之后 5 天, %
实施例 K (比较)	-	75	75	61	83	79	78	74
实施例 B	-	62	41	41	54	62	64	49
实施例 2	-	79	55	56	67	79	68	58
实施例 B	ADIGOR	65	52	40	60	78	75	61
实施例 B	SILWET L77	57	50	42	59	81	77	69
实施例 B	ATLOX SBMKOTE E-135	58	54	41	63	77	71	67
实施例 B	ATPLUS 463	76	56	45	78	78	82	77

[0189]

表 C: 科罗拉多马铃薯甲虫的防治

ABA 配制剂, 9g 活性成分/公顷	助剂, 2 ml 产品/公顷	施用 1 之后 1 天, %	施用 1 之后 3 天, %	施用 1 之后 5 天, %	施用 1 之后 7 天, %	施用 1 之后 1 天, %
实施例 K (比较)	-	100	97	74	66	35
实施例 2	-	100	100	100	100	97
实施例 B	ADIGOR	100	100	100	100	97
实施例 B	SILWET L77	100	100	99	100	98
实施例 B	ATLOX SEMKOTE E-135	100	100	100	100	98
实施例 B	ATPLUS 463	100	100	97	100	97
实施例 B	ALKAMUL BR	100	100	100	100	97
实施例 B	TURBOCHARGE D	100	100	100	100	97
实施例 B	吐温 80	100	100	98	100	95
实施例 B	CET SPEED*	100	100	95	100	97

*以 10.1 ml 产品/公顷施用

[0190]

表 D: 三叶草斑潜蝇 (*Liriomyza trifolii*) 蛹的防治

	施用 1 之后 9 天, %
实施例 J (比较)	52
实施例 A	0
实施例 I	21
实施例 B	16
实施例 2	44

表 E: 回收的阿维菌素 (ppb)

间隔 (DALA)	阿维菌素 (ppb)					
	实施例 J	实施例 A	实施例 2	实施例 J 和 Dyne-Amic®	实施例 A 和 Dyne-Amic®	实施例 2 和 Dyne-Amic®
0	301	319	407	313	402	397
0.25	192	340	347	203	195	133
3	63	192	228	99	94	110
7	16	112	143	39	72	38
14	9	52	53	12	37	22
21	6	62	48	9	40	11

注: 上表报告的残留量是两次重复的平均值, 代表阿维菌素 B1a (阿维菌素 (avermectin) B1a 及其 8, 9-顺式异构体) 和阿维菌素 B1b 的量

在该研究期间分析的对照中未检测到残留 (<2.00 ppb)。

表 F: 回收的阿维菌素

处理	%剩余的阿维菌素-在辐射之后的时间(小时)							
	0.5	1	3	6	12	24	43	
实施例 A		88.2	49.1	40.5	30.0	6.5	1.3	
实施例 2		95.5	39.0	29.4	26.3	4.2	1.1	
实施例 7		93.7	55.2	29.7	19.6	4.2	1.7	
实施例 J (比较)		91.1	35.0	25.5	10.3	8.5	4.4	
实施例 A + Penetrator Plus	49.0	42.1	38.5	29.3	13.5	6.5	0.8	
实施例 2 + Penetrator Plus	51.0	38.9	26.4	15.9	4.0	0.8	0.0	
实施例 7 + Penetrator Plus	41.9	37.7	26.0	12.9	5.6	0.6	0.0	
实施例 J + Penetrator Plus	59.5	41.6	25.3	19.9	6.5	1.3	1.2	

表 G 在叶组织内的阿维菌素, 微克

时间	实施例 K	实施例 2	实施例 2+油*
0	0.22	0.24	0.39
1	0.23	0.23	0.45
3	0.15	0.14	0.13
6	0.33	0.16	0.33

*所述油是园艺喷雾油, 也即夏用油

表 H 在叶表面的阿维菌素, 微克

时间	实施例 K	实施例 2	实施例 2+油*
0	12.87	12.54	7.74
1	8.91	12.57	4.58
3	1.19	7.65	2.65
6	0.77	4.10	2.02

*所述油是园艺喷雾油, 也即夏用油