



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104244711 B

(45) 授权公告日 2016.08.24

(21) 申请号 201380020245.4

(22) 申请日 2013.03.22

(30) 优先权数据

12164254.0 2012.04.16 EP

61/624419 2012.04.16 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.10.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/056074 2013.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/156249 EN 2013.10.24

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·梅尔特奥卢 A-K·马圭雷

V·库尔卡尔-西伯特

S·恩古延-金

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 王丹丹 刘金辉

(51) Int. Cl.

A01N 25/02(2006.01)

A01N 25/30(2006.01)

A01N 43/653(2006.01)

A01N 43/56(2006.01)

A01N 43/40(2006.01)

A01P 3/00(2006.01)

C08F 222/16(2006.01)

C08F 22/16(2006.01)

(56) 对比文件

WO 9507614 A1, 1995.03.23,

WO 2009073164 A1, 2009.06.11,

WO 2009091746 A1, 2009.07.23,

US 20110082039 A1, 2011.03.07,

WO 2011018188 A2, 2011.02.17,

审查员 曹猛猛

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

包含丙烯酸、聚(亚烷基二醇)(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物的农用配制剂

(57) 摘要

本发明提供包含农药和共聚物的组合物,所述共聚物包含聚合形式的:丙烯酸和/或甲基丙烯酸(单体A);单C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>烷基封端聚(C<sub>2</sub>亚烷基二醇)(甲基)丙烯酸酯(单体B);和(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基酯(单体C)。它进一步提供通过使农药和共聚物接触而制备所述组合物的方法;防治植物病原性真菌和/或不想要的植物生长和/或不想要的昆虫或螨侵染和/或调节植物生长的方法,其中使所述组合物作用于各害虫、它们的栖息地或待保护以防各害虫的植物,土壤和/或不想要的植物和/或作物植物和/或它们的栖息地;和包含所述组合物的植物繁殖材料。

1. 包含农药和共聚物的组合物,所述共聚物包含聚合形式的:  
3-40重量%作为单体A的丙烯酸和/或甲基丙烯酸;  
10-45重量%作为单体B的单C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>烷基封端聚(C<sub>2-6</sub>亚烷基二醇)(甲基)丙烯酸酯;  
20-80重量%作为单体C的(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基酯;和  
至多15重量%其它单体D;  
其中单体A、B、C和D之和等于100%  
其中单体B和C之和基于单体的总量为至少50重量%,  
其中农药为在20℃下具有至多且包括10g/l的水溶度的水不溶性农药,  
其中组合物包含至多10重量%水,且  
其中共聚物与农药的重量比为10:1-1:10。
2. 根据权利要求1的组合物,其中单体B和C之和基于单体的总量为至少60重量%。
3. 根据权利要求1的组合物,其中共聚物包含:  
5-30重量%单体A,  
20-40重量%单体B,  
30-70重量%单体C,和  
至多10重量%其它单体D,  
其中单体A、B、C和D之和等于100%。
4. 根据权利要求2的组合物,其中共聚物包含:  
5-30重量%单体A,  
20-40重量%单体B,  
30-70重量%单体C,和  
至多10重量%其它单体D,  
其中单体A、B、C和D之和等于100%。
5. 根据权利要求1的组合物,其中单体A为甲基丙烯酸。
6. 根据权利要求1的组合物,其中单体B为单C<sub>14-20</sub>烷基封端聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯。
7. 根据权利要求2的组合物,其中单体B为单C<sub>14-20</sub>烷基封端聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯。
8. 根据权利要求3的组合物,其中单体B为单C<sub>14-20</sub>烷基封端聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯。
9. 根据权利要求4的组合物,其中单体B为单C<sub>14-20</sub>烷基封端聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯。
10. 根据权利要求5的组合物,其中单体B为单C<sub>14-20</sub>烷基封端聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯。
11. 根据权利要求1的组合物,其中单体C为甲基丙烯酸甲酯。
12. 根据权利要求2的组合物,其中单体C为甲基丙烯酸甲酯。
13. 根据权利要求3的组合物,其中单体C为甲基丙烯酸甲酯。
14. 根据权利要求4的组合物,其中单体C为甲基丙烯酸甲酯。
15. 根据权利要求5的组合物,其中单体C为甲基丙烯酸甲酯。

16. 根据权利要求6的组合物,其中单体C为甲基丙烯酸甲酯。
17. 根据权利要求7的组合物,其中单体C为甲基丙烯酸甲酯。
18. 根据权利要求8的组合物,其中单体C为甲基丙烯酸甲酯。
19. 根据权利要求9的组合物,其中单体C为甲基丙烯酸甲酯。
20. 根据权利要求10的组合物,其中单体C为甲基丙烯酸甲酯。
21. 根据权利要求1-20中任一项的组合物,其中共聚物可通过单体A-D(i)在由水和至少一种沸点<140℃的有机溶剂组成的溶剂混合物中,或者(ii)在一种或多种纯醇中自由基聚合而得到。
22. 根据权利要求1-20中任一项的组合物,其包含至少20重量%有机溶剂。
23. 根据权利要求1-20中任一项的组合物,其包含30-95重量%有机溶剂,所述有机溶剂包含至少一种式(I)酰胺:
- $$R^1-C(O)N(R^2)_2 \quad (I)$$
- 其中R<sup>1</sup>为C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>烷基且R<sup>2</sup>为C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,和任选自链烷酸烷基酯和烃油的其它溶剂。
24. 根据权利要求1-20中任一项的组合物,其中农药以溶解形式存在。
25. 根据权利要求1-20中任一项的组合物,其包含:
- 2-20重量%共聚物;
  - 40-95重量%有机溶剂;
  - 不多于3重量%水;
  - 1-25重量%水不溶性农药;和
  - 3-50重量%非离子表面活性剂。
26. 通过使农药和共聚物接触而制备根据权利要求1-25中任一项的组合物方法。
27. 防治植物病原性真菌和/或不想要的植物生长和/或不想要的昆虫或螨侵染和/或调节植物生长的方法,其中使根据权利要求1-25中任一项的组合物作用于各害虫、它们的栖息地或待保护以防各害虫的植物,土壤和/或不想要的植物和/或作物植物和/或它们的栖息地。
28. 一种组合物,包含植物繁殖材料和根据权利要求1-25中任一项的组合物。

## 包含丙烯酸、聚(亚烷基二醇)(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物的农用配制剂

[0001] 本发明提供包含农药和共聚物的组合物,所述共聚物包含聚合形式的丙烯酸和/或甲基丙烯酸(单体A);单C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烷基封端聚(C<sub>2-6</sub>亚烷基二醇)(甲基)丙烯酸酯(单体B);和(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基酯(单体C)。它进一步提供通过使农药和共聚物接触而制备所述组合物的方法;防治植物病原性真菌和/或不想要的植物生长和/或不想要的昆虫或螨侵染和/或调节植物生长的方法,其中使所述组合物作用于各害虫、它们的栖息地或待保护以防各害虫的植物,土壤和/或不想要的植物和/或作物植物和/或它们的栖息地;和包含所述组合物的植物繁殖材料。本发明包括优选特征与其它优选特征的组合。

[0002] 使农药,特别是水不溶性农药在农用化学配制剂中稳定化是困难的。特别是在液体配制剂中,农药倾向于结晶,在低温下尤其如此。还难以配制高浓度的水不溶性农药。通常,所需结晶抑制剂仅在低浓度下可溶于配制剂中。本发明的目的是解决这些缺点。

[0003] 该目的通过包含农药和共聚物的组合物实现,所述组合物包含聚合形式的:

[0004] 丙烯酸和/或甲基丙烯酸(单体A);

[0005] 单C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>烷基封端聚(C<sub>2-6</sub>亚烷基二醇)(甲基)丙烯酸酯(单体B);和

[0006] (甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基酯(单体C)。

[0007] 合适的单体A为丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物。优选的单体A为甲基丙烯酸。

[0008] 合适的单体B为单C<sub>12-22</sub>烷基封端聚(C<sub>2-6</sub>亚烷基二醇)(甲基)丙烯酸酯。优选的单体B为单C<sub>14-20</sub>烷基封端聚(C<sub>2-4</sub>亚烷基二醇)(甲基)丙烯酸酯。更优选的单体B为单C<sub>12-22</sub>烷基封端聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯。尤其优选的单体B为单C<sub>14-20</sub>烷基封端聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯。单体B包含通常2-60个单元,优选3-35个亚烷基二醇(例如乙二醇)单元。

[0009] 合适的(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基酯(单体C)为C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>链烷醇的丙烯酸和甲基丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸支化辛基酯及其混合物。优选的单体C为(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基酯,特别是甲基丙烯酸甲酯。

[0010] 共聚物可包含其它单体(单体D)。合适的是可与单体A、B和C聚合的任何单体,例如烯属不饱和单体。在另一形式中,共聚物包含小于5重量%,优选小于2重量%,特别是不包含含有磺酸基团的单体D,例如2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)。

[0011] 优选,共聚物在20℃下可以以10g/l,优选甚至50g/l的浓度溶于有机溶剂(例如N,N-二甲基十二酰胺)中。共聚物优选以溶解形式存在于组合物中。

[0012] 共聚物可包含基于单体的总量至少1重量%,优选至少5重量%,特别是至少8重量%单体A。共聚物可包含基于单体的总量至多50重量%,优选至多35重量%,特别是至多25重量%单体A。

[0013] 共聚物可包含基于单体的总量至少5重量%,优选至少20重量%,特别是至少25重量%单体B。共聚物可包含基于单体的总量至多60重量%,优选至多50重量%,特别是至多40重量%单体B。

[0014] 共聚物可包含基于单体的总量至少15重量%,优选至少30重量%,特别是至少40

重量%单体C。共聚物可包含基于单体的总量至多85重量%，优选至多80重量%，特别是至多70重量%单体C。

[0015] 共聚物可包含基于单体的总量至多15重量%，优选至多10重量%，特别是至多2重量%单体D。在另一形式中，共聚物基本不含单体D。

[0016] 通常单体A、B、C和D之和等于100%。

[0017] 单体B和C之和基于单体的总量通常为至少40重量%，优选至少50重量%，特别是至少60重量%。

[0018] 共聚物可包含至少5重量%单体A、至少20重量%单体B、至少30重量%单体C，其中单体B和C之和基于单体的总量为至少50重量%。

[0019] 共聚物可包含：

[0020] 3-40重量%单体A，

[0021] 10-45重量%单体B，

[0022] 20-80重量%单体C，和

[0023] 至多15重量%其它单体D，

[0024] 其中单体A、B、C和D之和等于100%。

[0025] 优选，共聚物包含：

[0026] 5-30重量%单体A，

[0027] 20-40重量%单体B，

[0028] 30-70重量%单体C，

[0029] 至多10重量%其它单体D，

[0030] 其中单体A、B、C和D之和等于100%。

[0031] 共聚物通常具有1000-100000g/mol，优选2000-50000g/mol，更优选2000-30000g/mol的平均分子量 $M_w$ 。平均分子量 $M_n$ 通常为1000-50000g/mol，优选1000-15000g/mol，更特别是2000-8000g/mol。

[0032] 共聚物中单体A-D的含量通常为至少85重量%，优选至少90重量%，更特别是至少95重量%，尤其是至少98重量%。共聚物可任选包含自由基引发剂分子和其它调节剂或链转移剂。

[0033] 共聚物可通过常用聚合方法，例如溶液聚合得到。

[0034] 共聚物优选可通过单体A-D(i)在由水和至少一种沸点 $<140^{\circ}\text{C}$ 的有机溶剂组成的溶剂混合物中，或者(ii)在一种或多种纯醇中自由基聚合而得到。可使用典型的自由或可控，优选自由基聚合方法，反应混合物包含至少一种引发剂。优选选择溶剂混合物使得单体以及所形成的共聚物都可溶。在本发明意义上，可溶在此处不仅包括真溶液，而且包括如此细碎以致不产生浑浊的分散体。聚合可作为分批反应、以半分批程序或以连续程序进行。聚合通常在溶液中进行。

[0035] 用于聚合的合适有机溶剂原则上包括具有小于 $140^{\circ}\text{C}$ 的沸点的所有溶剂。优选的溶剂为可与水溶混且具有 $\leq 120^{\circ}\text{C}$ 的沸点的那些。特别优选的有机溶剂为醇、醚和腈。特别优选的醇的实例包括甲醇、乙醇、正丙醇(1-丙醇)、异丙醇(2-丙醇)、正丁醇(1-丁醇)、仲丁醇(2-丁醇)、叔丁醇(2-甲基丙-2-醇)、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基丁醇、3-甲基丁-2-醇和2,2-二甲基丙醇。尤其优选的醇为甲醇、乙醇、正丙醇(1-丙醇)和异丙醇(2-丙醇)。更

特别优选异丙醇(2-丙醇)。

[0036] 反应时间通常位于1-48小时,优选2-24小时,更特别优选4-24小时的范围内。可进行反应的温度范围通常为20-200℃,优选30-120℃,更特别优选40-90℃。

[0037] 作为用于自由基聚合的引发剂,使用典型的自由基形成物质。引发剂优选选自偶氮化合物、过氧化合物或氢过氧化合物。实例包括过氧化乙酰、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧异丁酸叔丁酯、过氧化己酰、异丙基苯过氧化氢、偶氮双(异丁腈)、2,2-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脘)二氯化物和2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二氯化物。应当理解还可使用引发剂混合物。

[0038] 如果需要的话,无规自由基共聚物的多分散性和分子量可通过改变引发剂/单体比、基质的进料时间,尤其是与单体溶液进料时间相比的引发剂溶液进料时间,通过溶剂混合物的醇含量,更特别是异丙醇含量的变化以及通过聚合浓度而调整。如果选择短引发剂进料和/或溶剂混合物中的高异丙醇含量(调节剂或链转移剂),和/或如果选择低聚合浓度(高调节剂/单体比),则所得多分散性通常是相对低的。通过使用来自硫醇的其它调节剂或链转移剂,例如巯基乙醇、硫甘油或1-十二烷基硫醇,如果需要的话,可实现共聚物的多分散性的进一步降低。分子量Mw和Mn以及多分散性通过粒度排阻色谱法测定。可使用的校准试剂为商业聚苯乙烯或聚(氧化乙烯)校准组。

[0039] 如果需要的话可将共聚物分离并后处理。后处理以技术人员熟悉的已知方式,例如通过先前过滤步骤实现。这使得可任选除去2-氨基-2-甲基丙烷磺酸副产物。如果需要的话,随后可除去溶剂。除去溶剂的典型方法的实例包括喷雾干燥、在降低的压力下蒸发、冷冻干燥和在大气压力与任选高温下蒸发。适于干燥的方法进一步包括在流化床干燥器中干燥。另一选择是使用可通过方法得到而不后处理的共聚物溶液。

[0040] 术语农药表示至少一种选自杀真菌剂、杀虫剂、杀线虫剂、除草剂、安全剂和/或生长调节剂的活性成分。优选的农药为杀真菌剂、杀虫剂、除草剂和生长调节剂。特别优选的农药为杀真菌剂。也可使用来自上述类别中两个或更多个的农药的混合物。技术人员熟悉这类农药,其可在例如Pesticide Manual,第15版(2009),The British Crop Protection Council,London中找到。合适的杀虫剂为来自以下类别的杀虫剂:氨基甲酸酯类、有机磷酸酯类、有机氯杀虫剂类、苯基吡唑类、合成除虫菊酯类、新烟碱类、斯皮诺素(spinosin)类、阿维菌素类、米尔倍霉素类、保幼激素类似物类、烷基卤类、有机锡化合物类、沙蚕毒素同系物类、苯甲酰胺类、二酰肼类、METI杀螨剂类,以及杀虫剂类,例如氯化苦(chloropicrin)、拒嗪酮(Pymetrozine)、氟啶虫酰胺(flonicamide)、四螨嗪(clofentezine)、噻螨酮(hexythiazox)、特苯噁唑(etoxazole)、杀螨硫隆(diafenthiuron)、克螨特(propargite)、三氯杀螨砜(tetradifon)、氟啶虫清(chlorfenapyr)、二硝甲酚(DNOC)、噻嗪酮(buprofezine)、灭蝇胺(cyromazine)、虫螨脒(amitraz)、灭蚁腓(hydramethylnon)、灭螨醌(acequinocyl)、噻螨酯(flucrypyrim)、鱼藤酮(rotenone)或其衍生物。合适的杀真菌剂为来自以下类别的杀真菌剂:二硝基苯胺类、烯丙基胺类、苯胺基嘧啶类、抗生素类、芳族炔类、苯磺酰胺类、苯并咪唑类、苯并噻唑类、二苯甲酮类、苯并噻二唑类、苯并三嗪类、苯并氨基甲酸酯类、氨基甲酸酯类、羧酰胺类、羧酸酰胺类、氯腈类、氰基乙酰胺肟类、氰基咪唑类、环丙烷羧酰胺类、二羧酰胺类、二氢二噻嗪类、二硝基苯基巴豆酸酯类、二硫代氨基甲酸酯类、二噻茂烷类、乙基膦酸酯类、乙基氨基

噻唑羧酰胺类、胍类、羟基(2-氨基)-嘧啶类、羟基苯胺类、咪唑类、咪唑啉酮类、无机物类、异苯并呋喃酮类、甲氧基丙烯酸酯类、甲氧基氨基甲酸酯类、吗啉类、N-苯基氨基甲酸酯类、噁唑烷二酮类、胍基乙酸酯、胍基乙酰胺类、肽基嘧啶核苷类、苯基乙酰胺类、苯基酰胺类、苯基吡咯类、苯脲类、膦酸酯类、硫代磷酸酯类、邻氨基甲酰苯甲酰类、邻苯二甲酰亚胺类、哌嗪类、哌啶类、丙酰胺类、哒嗪酮类、吡啶类、吡啶基甲基苯甲酰胺类、嘧啶胺类、嘧啶类、嘧啶酮胺类、吡咯并喹啉酮类、喹唑啉酮类、喹啉类、醌类、硫酰胺类、氨基磺酰三唑类、噻唑羧酰胺类、硫代氨基甲酸酯类、托布津类、噻吩羧酰胺类、甲苯酰胺类、三苯锡化合物类、三嗪类和三唑类。合适的除草剂为来自以下类别的除草剂：乙酰胺类、酰胺类、芳氧基苯氧基丙酸酯类、苯甲酰胺类、苯并呋喃类、苯甲酸类、苯并噻二嗪酮类、联吡啶类、氨基甲酸酯类、氯乙酰胺类、氯羧酸类、环己二酮类、二硝基苯胺类、二硝基苯酚类、二苯基醚类、甘氨酸类、咪唑啉酮类、异噁唑类、异噁唑烷酮类、腈类、N-苯基邻二甲酰亚胺类、噁二唑类、噁唑烷二酮类、氧基乙酰胺类、苯氧基羧酸类、苯基氨基甲酸酯类、苯基吡唑类、苯基吡唑啉类、苯基哒嗪类、次膦酸类、氨基磷酸酯类、二硫代磷酸酯类、邻氨基甲酰苯甲酸酯类、吡唑类、哒嗪酮类、吡啶类、吡啶羧酸类、吡啶羧酰胺类、嘧啶二酮类、嘧啶基(硫代)苯甲酸酯类、喹啉羧酸类、羧氨基脲类、磺酰氨基羰基三嗪啉酮类、磺酰脲类、四唑啉酮类、噁二唑类、硫代氨基甲酸酯类、三嗪类、三嗪酮类、三唑类、三唑啉酮类、三唑并羧酰胺类、三唑并嘧啶类、三酮类、尿嘧啶类和脲类。

[0041] 优选的农药为水不溶性农药。水不溶性农药可具有在20℃下至多且包括10g/l的水溶度。它们的水溶度优选为不多于1g/l,更优选不多于0.5g/l。合适水不溶性农药(在20℃下的水溶度每种情况下在括号中)的实例为唑菌胺酯(pyraclostrobin)(1.9mg/l)、氧唑菌(epoxiconazole)(7mg/l)、丙氯灵(prochloraz)(34mg/l)、环戊唑菌(metconazole)(30mg/l)、氟唑菌酰胺(fluxapyroxad)(0.00388g/l)和/或丁苯吗啉(fenpropimorph)(4mg/l)。

[0042] 农药(例如水不溶性农药)通常具有少30℃,优选至少50℃,更优选至少70℃,非常优选至少100℃的熔点。

[0043] 农药(例如水不溶性农药)优选以溶解形式存在于组合物中。这意指通常至少90重量%,优选至少99重量%的水不溶性农药为溶解形式。

[0044] 除农药外,组合物还可包含其它农药。其它农药可以以溶解形式或者以固体颗粒的形式(例如在悬浮液中)存在。

[0045] 组合物可包含至少一种有机溶剂,例如1、2、3或4种不同的溶剂。组合物优选包含至少两种有机溶剂。

[0046] 预期的有机溶剂包括溶剂,例如具有中至高沸点的矿物油馏分如煤油和柴油以及煤焦油,以及植物或动物来源的油,脂族、环状和芳族烃如链烷烃、四氢化萘、烷基化萘及其衍生物、烷基化苯及其衍生物,醇如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和环己醇,二醇,酮如环己酮和γ-丁内酯,二甲基脂肪酰胺,碳酸亚烷基酯,脂肪酸,DMSO,链烷酸烷基酯;或N-甲基吡咯烷酮。原则上也可使用溶剂混合物。

[0047] 至少一种有机溶剂可具有在20℃下不多于10重量%,优选不多于8重量%,更优选不多于6重量%,尤其是不多于3重量%的水溶度。

[0048] 优选的有机溶剂包含至少一种式(I)酰胺:

[0049]  $R^1-C(O)N(R^2)_2$  (I)

[0050] 其中 $R^1$ 为 $C_5-C_{19}$ 烷基,且 $R^2$ 为 $C_1-C_4$ 烷基。优选的式(I)酰胺为其中 $R^1$ 为 $C_7-C_{14}$ 烷基且 $R^2$ 为甲基的那些。尤其优选的式(I)酰胺为其中 $R^1$ 为 $C_7-C_{12}$ 烷基且 $R^2$ 为甲基的那些。所述酰胺的混合物也是可能的。

[0051] 有机溶剂可包含至少一种式(I)酰胺,和选自链烷酸烷基酯和烃油的其它溶剂。

[0052] 合适的烃油包括脂族、脂环族和芳族烃,例如甲苯、链烷烃、四氢化萘、烷基化萘。合适的还有具有中至高沸点的矿物油馏分,例如煤油、柴油。合适的还有烷基取代的芳烃,例如甲苯、二甲苯、乙苯和具有相对长链烷基的苯,例如 $C_9-C_{10}$ 二烷基和三烷基苯(例如可以以名称 **Solvesso**<sup>®</sup> 100由Exxon Mobile Europe或以Aromatic 100由Exxon Mobile USA得到), $C_{10}-C_{11}$ 烷基苯(例如可以以名称 **Solvesso**<sup>®</sup> 150由Exxon Mobile Europe或者以Aromatic 150由Exxon Mobile USA得到),和烷基萘(例如可以以名称 **Solvesso**<sup>®</sup> 200由Exxon Mobile Europe或者以Aromatic 200由Exxon Mobile USA得到)。优选烃油包含至少50重量%,更优选至少85重量%,特别是至少95重量%脂族和/或脂环族烃。在另一优选形式中,烃油包含至多10重量%,优选至多5重量%,特别是至多3重量%芳烃。在另一优选形式中,辅助剂包含至多5重量%,优选至多2,5重量%,特别是至多1,5重量%芳烃。

[0053] 合适的链烷酸烷基酯为脂肪酸酯、二酸的二酯、羟基酸的酯。优选的链烷酸烷基酯为二酸的二酯(例如线性、支化或脂环族 $C_4-C_{18}$ 二酸的线性或支化二- $C_1-C_{20}$ 烷基酯)。更优选的链烷酸烷基酯为线性脂族 $C_4-C_8$ 二酸的线性或支化二- $C_1-C_6$ 烷基酯。

[0054] 组合物可包含非离子表面活性剂。合适的非离子表面活性剂为来自以下类别的表面活性剂:烷氧基化物、嵌段聚合物、N-烷基化脂肪酸酰胺、胺氧化物、酯或糖基表面活性剂。烷氧基化物的实例为化合物,例如烷基化的醇、烷基苯酚、胺、酰胺、芳基苯酚、脂肪酸或脂肪酸酯。对于烷基化,可使用氧化乙烯和/或氧化丙烯,优选氧化乙烯。N-烷基化脂肪酸酰胺的实例为脂肪酸葡糖酰胺或脂肪酸链烷醇酰胺。酯的实例为脂肪酸酯、甘油酯或单酸甘油酯。糖基表面活性剂的实例为脱水山梨糖醇、乙氧基化脱水山梨糖醇、蔗糖酯和葡萄糖酯或烷基聚葡糖苷。合适的嵌段聚合物为包含聚氧化乙烯和聚氧化丙烯嵌段的A-B或A-B-A型,或者包含链烷醇、聚氧化乙烯和聚氧化丙烯的A-B-C型的嵌段聚合物。优选的非离子表面活性剂为来自烷氧基化物和嵌段聚合物,更特别是烷氧基化物的表面活性剂。

[0055] 组合物优选包含至少20重量%,更优选至少30重量%,非常优选至少40重量%,尤其是至少50重量%有机溶剂。组合物可包含至多90重量%,优选至多80重量%有机溶剂。

[0056] 组合物包含优选不多于10重量%,更优选不多于8重量%,非常优选不多于5重量%,尤其是不多于1重量%水。

[0057] 组合物可包含30-95重量%,优选40-90重量%,特别是50-85重量%有机溶剂,所述有机溶剂包含至少一种式(I)酰胺,以及任选自链烷酸烷基酯和烃油的其它溶剂。

[0058] 式(I)酰胺与选自链烷酸烷基酯和烃油的其它溶剂的重量比可以为15:1-1:2,优选10:1-1:1,特别是7:1-1,5:1。

[0059] 组合物优选包含至少3重量%,更优选至少5重量%,非常优选至少8重量%,尤其是至少10重量%共聚物。组合物可包含至多30重量%,优选至多20重量%共聚物。



[0060] 组合物包含优选至少1重量%，更优选至少3重量%，非常优选至少5重量%农药。组合物可包含至多50重量%，优选至多30重量%，更优选至多20重量%农药。

[0061] 组合物优选包含至少3重量%，更优选至少6重量%，非常优选至少9重量%，尤其是至少15重量%非离子表面活性剂。组合物可包含至多80重量%，优选至多50重量%，更优选至多25重量%非离子表面活性剂。

[0062] 组合物优选包含：

[0063] a)至少3重量%共聚物；

[0064] b)至少20重量%有机溶剂；

[0065] c)不多于6重量%水；

[0066] d)至少1重量%农药；和

[0067] e)至少3重量%非离子表面活性剂。

[0068] 组合物更优选包含：

[0069] a)2-20重量%共聚物；

[0070] b)40-95重量%有机溶剂；

[0071] c)不多于3重量%水；

[0072] d)1-25重量%水不溶性农药；和

[0073] e)3-50重量%非离子表面活性剂。

[0074] 通常，存在于组合物中的所有组分的量合计达100重量%。

[0075] 共聚物与农药的重量比可以为10:1-1:10，优选5:1-1:5，更优选2:1-1:2。

[0076] 组合物通常为液体组合物，例如有机溶液。

[0077] 本发明组合物可包含配制助剂，在这种情况下，助剂的选择通常通过具体施用形式和/或活性成分控制。合适配制助剂的实例为溶剂、表面活性化合物(例如表面活性剂、保护胶体、润湿剂和粘合剂)、有机和无机增稠剂、杀菌剂、任选着色剂和粘合剂(例如对于种子处理)。

[0078] 预期的表面活性化合物(辅助剂、润湿剂、粘着剂、分散剂或乳化剂)包括芳族磺酸，例如木素-(**Borresperse**<sup>®</sup>产品，Borregaard，挪威)、苯酚-、萘-(**Morwet**<sup>®</sup>产品，Akzo Nobel，美国)和二丁基萘-磺酸(**Nekal**<sup>®</sup>产品，BASF，德国)以及脂肪酸的碱金属、碱土金属和铵盐，烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐，烷基、月桂基醚，和脂肪醇硫酸盐，以及硫酸化十六醇、十七醇和十八醇以及脂肪醇二醇醚的盐，磺酸化萘及其衍生物与甲醛的缩合物，萘或萘磺酸与苯酚和甲醛的缩合物，聚氧化乙烯辛基苯酚醚，乙氧基化异辛基苯酚、辛基苯酚或壬基苯酚，烷基苯基和三丁基苯基聚乙二醇醚，烷基芳基聚醚醇，异十三醇，脂肪醇氧化乙烯缩合物，乙氧基化蓖麻油，聚氧化乙烯-或聚氧化丙烯烷基醚，月桂醇聚乙二醇醚乙酸酯，山梨醇酯，木素亚硫酸盐废液，以及蛋白质，变性蛋白，多糖(例如甲基纤维素)，疏水改性淀粉，聚乙烯醇(**Mowiol**<sup>®</sup>产品，Clariant，瑞士)，聚羧酸酯(**Sokalan**<sup>®</sup>产品，BASF，德国)，聚烷氧基化物，聚乙烯胺(**Lupamin**<sup>®</sup>产品，BASF，德国)，聚乙烯亚胺(**Lupasol**<sup>®</sup>产品，BASF，德国)，聚乙烯吡咯烷酮及其共聚物。

[0079] 合适的增稠剂为赋予配制剂改进的流变，即在静止状态下的高粘度和在运动状态

下的低粘度的化合物。实例为多糖、蛋白质(例如干酪素或明胶)、合成聚合物或无机层状矿物。这些种类的增稠剂是市售的,实例为黄原酸胶(**Kelzan**<sup>®</sup>, CP Kelco, 美国)、**Rhodopol**<sup>®</sup> 23(Rhodia, 法国)或**Veegum**<sup>®</sup> (R.T.Vanderbilt, 美国)或**Attaclay**<sup>®</sup> (Engelhard Corp., NJ, 美国)。配制剂中增稠剂的量由增稠剂的效力控制。技术人员会选择一定量以得到配制剂的所需粘度。该量通常为0.01-10重量%。可加入杀菌剂以稳定组合物。杀菌剂的实例为基于双氯芬(dichlorophen)和苄醇半缩甲醛以及基于异噻唑啉酮衍生物如烷基异噻唑啉酮和苯并异噻唑啉酮的那些(来自Thor Chemie的**Acticide**<sup>®</sup> MBS)。

[0080] 在一个优选实施方案中,本发明组合物为农用化学配制剂的形式。组合物优选为可乳化浓缩物(EC)或油分散体(OD)的形式。

[0081] 通常将农用化学配制剂在施用以前稀释以制备所谓的桶混合料。预期用于稀释的是具有中至高沸点的矿物油馏分如煤油和柴油以及煤焦油,以及植物或动物来源的油,脂族、环状和芳族烃如甲苯、二甲苯、链烷烃、四氢化萘、烷基化萘或其衍生物、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、环己醇、环己酮、异佛尔酮、强极性溶剂如二甲亚砷、N-甲基吡咯烷酮或水。优选使用水。

[0082] 稀释组合物通常通过喷雾或雾化施用。可在施用以前立即将桶混合料与各类油、润湿剂、辅助剂、除草剂、杀菌剂和/或杀真菌剂混合(桶混合)。这些添加剂可以以1:100-100:1,优选1:10-10:1的重量比混入本发明组合物中。桶混合料中的农药浓度可在相对宽范围内变化。一般而言,它为0.0001-10%,优选0.01-1%。用于作物保护中的施用率可根据所需效果的性质变化,且为0.01-2.0kg活性成分每公顷。

[0083] 本发明进一步提供通过使聚合物、农药以及任选有机溶剂和任选非离子表面活性剂接触而制备本发明组合物的方法。组分可通过通常已知的方法如混合、乳化或悬浮而彼此接触。

[0084] 本发明进一步提供防治植物病原性真菌和/或不想要的植物生长和/或不想要的昆虫或螨侵染和/或调节植物生长的方法,其中使本发明组合物作用于各害虫、它们的栖息地或待保护以防各害虫的植物,土壤和/或不想要的植物和/或作物植物和/或它们的栖息地。本发明还提供本发明组合物在防治植物病原性真菌和/或不想要的植物生长和/或不想要的昆虫或螨侵染和/或调节植物生长中的用途,其中使组合物作用于各害虫、它们的栖息地或待保护以防各害虫的植物,土壤和/或不想要的植物和/或作物植物和/或它们的栖息地。

[0085] 合适作物植物的实例为禾谷类,例如小麦、黑麦、大麦、小黑麦、燕麦或稻;甜菜,例如糖用甜菜或饲料甜菜;仁果类水果、核果和无核水果,例如苹果、梨、李、桃、杏、樱桃、草莓、树莓、红醋栗或醋栗;豆类,例如扁豆、小扁豆、豌豆、苜蓿或大豆;油料作物,例如油菜、芥菜、橄榄、向日葵、椰子、可可豆、蓖麻籽、油棕、花生或大豆;葫芦,例如南瓜/倭瓜、黄瓜或甜瓜;纤维作物,例如棉、亚麻、大麻或黄麻;柑橘类水果,例如橙子、柠檬、葡萄柚或橘子;蔬菜植物,例如菠菜、莴苣、芦笋、卷心菜、胡萝卜、洋葱、西红柿、土豆、南瓜/倭瓜或辣椒;月桂科植物,例如鳄梨、肉桂或樟脑;能量作物和工业原料作物,例如玉米、大豆、小麦、油菜、甘蔗或油棕;玉米;烟草;坚果;咖啡;茶;香蕉;葡萄(鲜食葡萄和葡萄汁葡萄);啤酒花;禾草如草坪;甜叶(甜叶菊(*Stevia rebaudania*));橡胶植物;观赏植物和森林植物,例如花、灌木、

阔叶树和针叶树,和繁殖材料如种子和这些植物的收获产品。

[0086] 术语作物植物还包括已通过培育、突变或重组方法改性的那些植物,包括市场上或开发中的生物技术农业产品。基因改性植物是遗传物质已通过杂交育种、突变或自然重组(即遗传物质的重组)以在天然环境下不存在的方式改性的植物。此处,一个或多个基因通常归并到植物的遗传物质中以改善植物的性能。这种重组改性还包括例如通过糖基化或聚合物结合如异戊二烯基化、法呢基化残基或PEG残基而后传统改性蛋白质、低聚-或多肽。

[0087] 本发明进一步提供包含本发明组合物的植物繁殖材料如种子。可将植物繁殖材料与播种一起或甚至在播种以前,或者与移植一起或甚至在移植以前用本发明组合物预防性处理。这些组合物可直接或者优选经稀释施用于繁殖材料,更特别是种子上。在稀释的情况下,可将所述组合物稀释2-10倍,所以用于拌种的组合物包含0.01-60重量%,优选0.1-40重量%活性成分。施用可在播种以前或期间进行。植物繁殖材料的处理,更特别是种子的处理是技术人员已知的,并通过将植物繁殖材料撒粉、涂覆、丸化、浸渍或浸泡实现,其中处理优选通过丸化、涂覆和撒粉,或者通过犁沟处理进行,使得例如防止种子过早发芽。对于种子处理,优选使用悬浮液。这类组合物通常包含1-800g/l活性成分、1-200g/l表面活性剂、0-200g/l防冻剂、0-400g/l粘合剂、0-200g/l着色剂和溶剂,优选水。

[0088] 本发明的优点是农药在组合物中非常好地稳定。它们仅非常缓慢地结晶。甚至在低温下,基本不存在农药的结晶。甚至在用水稀释以后,对于制备桶混合料,农药基本不显示出结晶。组合物容许更高的共聚物浓度,这对延缓结晶是有利的。组合物还容许高农药浓度。共聚物可几乎不含倾向于使各种农药降解的酸性基团,尤其是磺酸基团。组合物产生高耐雨性和/或农药保持力。

[0089] 以下实施例阐述本发明而不限制它。

## 实施例

[0090] 辅助剂A:脂肪醇烷氧基化物,水溶的,表面张力(1g/l,23°C)28-31mN/m,粘度(Brookfield,23°C)125-145mPas。

[0091] 辅助剂B:脂肪醇烷氧基化物,水溶的,表面张力(1g/l,23°C)27-29mN/m,粘度(Brookfield,23°C)70-85mPas。

[0092] 辅助剂C:脂肪醇烷氧基化物,水溶的,表面张力(1g/l,23°C)30-32mN/m,粘度(Brookfield,23°C)90-100mPas。

[0093] 二酯:1,2-环己烷二羧酸(**dicarbonsäure**)二异壬基酯

[0094] 表面活性剂A:非离子三芳基苯酚乙氧基化物,HLB 12-14。

[0095] 表面活性剂B:阴离子烷基苯磺酸盐,在芳族溶剂中40重量%。

[0096] 烃:芳族烃的工业级混合物,沸程240-300°C。

[0097] 共聚物A(44MMA/36EO-MA/20MAS)的制备

[0098] 进料1:180g的在甲基丙烯酸甲酯("MMA")中的25重量% $C_{16-18}$ 烷基-(EO)<sub>25</sub>-甲基丙烯酸酯("EO-MA")120g的在甲基丙烯酸("MAA")中的50重量% $C_{16-18}$ -(EO)<sub>25</sub>-甲基丙烯酸酯400g异丙醇

[0099] 进料2:66g异丙醇6g过新戊酸叔丁酯4.55g 2-巯基-1,2-丙二醇

[0100] 进料3:30g异丙醇4g过新戊酸叔丁酯

[0101] 将225g异丙醇与119g进料1的混合物在搅拌下加热至75℃并用氮气充气。加入7,05g进料2。其后经3小时加入进料1的其余部分,并经4小时加入进料2的其余部分。使反应混合物后聚合。在加入进料3以后,使反应混合物在80℃下进一步后聚合2小时。将反应混合物冷却至室温,用13,8g2-氨基-2-甲基丙醇(AMP)中和并用300g水稀释。最后,在真空下除去异丙醇。在将分散体冷冻干燥以后,得到白色粉末。共聚物A包含44重量%MMA、36重量%E0-MA和20重量%MAS。

[0102] 共聚物B(60MMA/30E0-MA/10MAS)的制备

[0103] 共聚物B包含60重量%MMA、30重量%E0-MA和10重量%MAS,并如以上关于共聚物A所述制备。

[0104] 实施例1-氧唑菌(epoxiconazole)和环戊唑菌(metconazol)的配制剂

[0105] 配制剂A-G通过将如表1所列组分混合而制备,得到农药的可乳化浓缩物(EC)。

[0106] 表1:配制剂的组成(所有量以重量%表示)

[0107]

	A	B	C	D	E	F <sup>a)</sup>	G <sup>a)</sup>
氧唑菌(epoxiconazole)	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
环戊唑菌(metconazol)	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
N,N-二甲基十二酰胺	30	10	10	10	10	35	10
乳酸2-乙基己酯	30	45	45	45	45	35	45
二酯	-	15	15	15	15	-	15
辅助剂A	-	-	-	10	10	-	10
辅助剂C	10	10	10	-	-	10	-
共聚物A	-	-	10	-	10	-	-
共聚物B	10	10	-	10	-	-	-
表面活性剂A	-	-	-	-	-	8	8
表面活性剂B	-	-	-	-	-	2	2

[0108] a)非根据本发明

[0109] 实施例2-啶酰菌胺(boscalid)的配制剂

[0110] 配制剂A-C通过将如表2所列组分混合而制备,得到农药的可乳化浓缩物(EC)。

[0111] 表2:配制剂的组成(所有量以重量%表示)

[0112]

	A	B	C <sup>a)</sup>
啶酰菌胺(boscalid)	8	8	8
N,N-二甲基十二酰胺	50	50	50
己二酸二丁酯	22	22	22
辅助剂A	8	8	10
辅助剂B	2	2	-
共聚物A	-	10	-
共聚物B	10	-	-
表面活性剂A	-	-	8

表面活性剂B	-	-	2
--------	---	---	---

[0113] a)非根据本发明

[0114] 实施例3-氟唑菌酰胺(Fluxapyroxad)的配制剂

[0115] 配制剂A-C通过将如表3所列组分混合而制备,得到农药的可乳化浓缩物(EC)。

[0116] 表3:配制剂的组成(所有量以重量%表示)

[0117]

	A	B	C <sup>a)</sup>
<u>氟唑菌酰胺(Fluxapyroxad)</u>	9	9	9
N,N-二甲基十二酰胺	36	36	36
二酯	35	35	35
辅助剂A	8	8	8
辅助剂B	2	2	2

[0118]

共聚物A	-	10	-
共聚物B	10	-	-
表面活性剂A	-	-	8
表面活性剂B	-	-	2

[0119] a)非根据本发明

[0120] 实施例4-氟唑菌酰胺(Fluxapyroxad)和噁唑啉(difenoconazole)的配制剂

[0121] 配制剂A-F通过将如表4所列组分混合而制备,得到农药的可乳化浓缩物(EC)。

[0122] 表4:配制剂的组成(所有量以重量%表示)

[0123]

	A	B	C <sup>a)</sup>	D	E	F <sup>a)</sup>
<b>氟唑菌酰胺(Fluxapyroxad)</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>
<b>噁唑啉(difenoconazole)</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>9</b>
<b>N,N-二甲基十二酰胺</b>	<b>45</b>	<b>45</b>	<b>45</b>	<b>45</b>	<b>45</b>	<b>45</b>
<b>己二酸二丁酯</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	-	-	-
<b>烃</b>	-	-	-	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>10</b>
<b>辅助剂 A</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>15</b>
<b>辅助剂 B</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>
<b>共聚物 A</b>	<b>10</b>	-	-	<b>10</b>	-	-
<b>共聚物 B</b>	-	<b>10</b>	-	-	<b>10</b>	-
<b>表面活性剂 A</b>	-	-	<b>8</b>	-	-	<b>8</b>
<b>表面活性剂 B</b>	-	-	<b>2</b>	-	-	<b>2</b>

[0124] a)非根据本发明

[0125] 实施例5-储存稳定性

[0126] 将实施例1-4的EC配制剂的试样在-5℃下储存7天,然后目测检查。表5汇总试样保持清澈(“清澈”),还是农药形成一些形式的沉淀(“沉淀”)。

[0127] 表5A:储存稳定性的结果

[0128]

	A	B	C	D	E	F <sup>a)</sup>	G <sup>a)</sup>
实施例1	清澈	清澈	清澈	清澈	清澈	沉淀	沉淀

[0129] 表5B:储存稳定性的结果

[0130]

	A	B	C <sup>a)</sup>
实施例2	清澈	清澈	沉淀
实施例3	清澈	清澈	沉淀

[0131] 表5C:储存稳定性的结果

[0132]

	A	B	C <sup>a)</sup>	D	E	F <sup>a)</sup>
实施例3	清澈	清澈	沉淀	清澈	清澈	沉淀

[0133] a)非根据本发明

[0134] 实施例6-稀释试样在喷雾桶中的稳定性

[0135] 使用以下试验研究可乳化浓缩物在稀释至可喷雾浓度以后是否可用于标准喷雾器而不阻塞喷雾机的过滤器或喷嘴。

[0136] 试验机为具有195升桶、四活塞膜式泵(在3巴压力下)和具有6个标准喷嘴的喷杆的液力喷雾器(类型:LU 90-03)。所用过滤器为四个筛网过滤器(25、50、60和80筛网)、具有综合密封的60目筛网过滤器,和25目狭缝式过滤器。吸滤器和压滤器各自为50目筛网过滤器。

[0137] 首先将桶用75升水,其后用3升可乳化浓缩物(实施例1-4)填充。将混合物用活塞泵混合(搅拌强度:约45升/min),随后将桶用另外75升水填充。在将产物混合物泵送循环15分钟(搅拌强度:约45升/min)以后,将喷雾液通过喷嘴从桶中喷出。在试验期间,将桶中喷雾混合物的温度保持恒定在5-10℃以模拟冷井水。交付试验重复3次,同时在各施用之间不清洁仪器。在该程序结束时,检查泵前面和下游的过滤器(吸滤器和压滤器)和喷嘴中的过滤器(喷嘴过滤器)的残余物。表7汇总了结果。在表中,“阻塞”意指至少一个过滤器(吸滤器、压滤器或喷嘴过滤器)显示出明显的结垢,导致流量降低或阻塞。表中的“自由”意指没有发生明显的结垢,且“-”意指没有测试试样,因为当不使用聚合物时,活性物质不可溶于参比溶液中。

[0138] 表6A

[0139]

	A	B	C	D	E
实施例1	自由	自由	自由	自由	自由

[0140] 表6B

[0141]

	A	B	C <sup>a)</sup>
实施例2	自由	自由	-
实施例3	自由	自由	阻塞

[0142] 表6C

[0143]

	A	B	C <sup>a)</sup>	D	E	F <sup>a)</sup>
实施例3	自由	自由	阻塞	自由	自由	阻塞

[0144] a)非根据本发明。