



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103068248 A

(43) 申请公布日 2013.04.24

(21) 申请号 201180038500.9

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22) 申请日 2011.08.03

代理人 刘金辉 林柏楠

(30) 优先权数据

10172120.7 2010.08.06 EP

61/371,178 2010.08.06 US

(51) Int. Cl.

A01P 13/00(2006.01)

A01N 25/30(2006.01)

A01N 57/20(2006.01)

C08L 39/06(2006.01)

A61K 47/32(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013.02.05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2011/063365 2011.08.03

(87) PCT申请的公布数据

W02012/017006 EN 2012.02.09

(71) 申请人 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 M·布拉茨

J·雅各布 W·迈耶 S·费舍尔

S·恩古延金 C·W·芬奇

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

N- 乙烯基内酰胺 / 乙烯基咪唑共聚物作为分散剂的用途

(57) 摘要

本发明涉及以聚合形式包含 N- 乙烯基内酰胺和乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑的共聚物在含有水不溶性农药的含水组合物中作为分散剂的用途。此外,它涉及一种含有以聚合形式包含至少 20mol%N- 乙烯基内酰胺和至少 1mol% 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑的共聚物、水不溶性农药以及溶解盐的含水组合物。本发明还涉及一种通过混合水、该水不溶性农药、该盐和该共聚物而制备所述组合物的方法。另一主题是一种防治植物病原性真菌和 / 或不希望的植物生长和 / 或不希望的昆虫或螨虫侵袭和 / 或调节植物生长的方法,其中使所述组合物作用于特定害虫、其栖息地或待防止特定害虫的植物、土壤和 / 或不希望的植物和 / 或有用植物和 / 或其生长地。

CN 103068248 A

1. 以聚合形式包含如下单体的共聚物在含有水不溶性农药的含水组合物中作为分散剂的用途：

a) N- 乙烯基内酰胺, 和

b) 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑。

2. 根据权利要求 1 的用途, 其中所述组合物含有至少 5 重量 % 溶解盐。

3. 根据权利要求 2 的用途, 其中所述盐含有阴离子性农药。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的用途, 其中所述水不溶性农药乳化在所述含水组合物中。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的用途, 其中所述共聚物以聚合形式包含：

a) 至少 20mol%N- 乙烯基内酰胺, 和

b) 至少 1mol% 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑。

6. 一种含水组合物, 其含有：

以聚合形式包含如下单体的共聚物：

a) 至少 20mol%N- 乙烯基内酰胺, 和

b) 至少 1mol% 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑；

水不溶性农药；以及

溶解盐。

7. 根据权利要求 6 的组合物, 其中所述水不溶性农药悬浮和 / 或乳化在所述含水组合物中。

8. 根据权利要求 6 或 7 的组合物, 其中所述共聚物以聚合形式包含：

a) 至少 35mol%N- 乙烯基内酰胺, 和

b) 至少 5mol% 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑。

9. 根据权利要求 6-8 中任一项的组合物, 其中所述盐含有阴离子性农药。

10. 根据权利要求 6-9 中任一项的组合物, 其中所述组合物包含 1-40 重量 % 有机溶剂。

11. 根据权利要求 6-10 中任一项的组合物, 其中所述盐含有包含羧酸基团的有机磷除草剂、芳族酸类除草剂和 / 或苯氧基羧酸类除草剂。

12. 根据权利要求 6-11 中任一项的组合物, 其中所述盐含有草铵膦、高草铵膦和 / 或草甘膦。

13. 根据权利要求 6-12 中任一项的组合物, 其中所述水不溶性农药在 20° C 下具有至多 10g/l 的水溶性。

14. 一种通过混合水、所述水不溶性农药、所述盐和所述共聚物而制备如权利要求 6-13 中任一项所定义的组合物方法。

15. 一种防治植物病原性真菌和 / 或不希望的植物生长和 / 或不希望的昆虫或螨虫侵袭和 / 或调节植物生长的方法, 其中使如权利要求 6-13 中任一项所定义的组合物作用于特定害虫、其栖息地或待防止特定害虫的植物、土壤和 / 或不希望的植物和 / 或有用植物和 / 或其生长地。

N- 乙烯基内酰胺 / 乙烯基咪唑共聚物作为分散剂的用途

[0001] 本发明涉及以聚合形式包含 N- 乙烯基内酰胺和乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑的共聚物在含有水不溶性农药的含水组合物中作为分散剂的用途。此外,它涉及一种含有以聚合形式包含至少 20mol%N- 乙烯基内酰胺和至少 1mol% 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑的共聚物、水不溶性农药以及溶解盐的含水组合物。本发明还涉及一种通过混合水、该水不溶性农药、该盐和该共聚物而制备所述组合物的方法。另一主题是一种防治植物病原性真菌和 / 或不希望的植物生长和 / 或不希望的昆虫或螨虫侵袭和 / 或调节植物生长的方法,其中使所述组合物作用于特定害虫、其栖息地或待防止特定害虫的植物、土壤和 / 或不希望的植物和 / 或有用植物和 / 或其生长地。优选实施方案与其他优选实施方案的组合在本发明范围内。

[0002] 除了活性成分性能的优化外,有效试剂的开发对于活性成分的工业生产和施用特别重要。通过正确配制活性成分,必须在性能如生物学活性、毒理性、潜在环境影响和成本之间找到最佳平衡,这些性能中的一些相互冲突。此外,配制是确定组合物的储存期限和用户友好性的决定因素。

[0003] 包含 N- 乙烯基内酰胺的共聚物的农业化学组合物是已知的:

[0004] WO 2008/064987 公开了一种包含农药和共聚物的配制剂,该共聚物含有 a)N- 乙烯基酰胺,如乙烯基吡咯烷酮,和 b) 乙烯基吡啶、乙烯基吡啶衍生物或 N- 乙烯基咪唑。公开了所述共聚物在提高配制剂中农药的内吸性的用途。

[0005] WO 2006/018113 公开了 (b1) 非离子性单烯属不饱和单体如 N- 乙烯基吡咯烷酮和 (b2) 阳离子性单烯属不饱和单体如 N- 乙烯基咪唑的水溶性共聚物例如在农业化学品中作为水分散体用增稠剂的用途。

[0006] 本发明的目的是找到一种允许在含水组合物中,尤其是在包含高浓度盐的组合物中分散水不溶性农药的聚合物。

[0007] 该目的由以聚合物形式包含 a)N- 乙烯基内酰胺 [共聚单体 a)] 和 b) 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑 [共聚单体 b)] 的共聚物在含有水不溶性农药的含水组合物中作为分散剂的用途实现。优选该组合物含有至少 5 重量 % 溶解盐。该盐优选含有阴离子性农药。

[0008] 该分散剂通常提高该含水组合物的储存稳定性。优选提高该水不溶性农药的储存稳定性,所述农药可以以乳化和 / 或悬浮形式存在于该含水组合物中。储存稳定性是指在储存时(例如当在 20° C 下储存 2 周时)相分离程度可见地降低。优选在储存时可以发现该水不溶性农药的更少聚结、沉降或絮凝。

[0009] 本发明还涉及一种含水组合物,其含有:

[0010] 以共聚形式包含如下单体的共聚物:

[0011] a) 至少 20mol%N- 乙烯基内酰胺,和

[0012] b) 至少 1mol% 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑;

[0013] 水不溶性农药;以及

[0014] 溶解盐。

[0015] 共聚单体 a) 为 N- 乙烯基内酰胺。合适的 N- 乙烯基内酰胺是在内酰胺环中具有

4-13 个碳原子的 N- 乙烯基内酰胺。实例是 N- 乙烯基 -2- 吡咯烷酮、N- 乙烯基己内酰胺、N- 乙烯基戊内酰胺、N- 乙烯基月桂内酰胺、N- 乙烯基 -2- 哌啶酮、N- 乙烯基 -2- 吡啶酮、N- 乙烯基 -3- 甲基 -2- 吡咯烷酮、N- 乙烯基 -4- 甲基 -2- 吡咯烷酮和 / 或 N- 乙烯基 -5- 甲基 -2- 吡咯烷酮。优选使用 N- 乙烯基 -2- 吡咯烷酮、N- 乙烯基己内酰胺和 / 或 N- 乙烯基 -2- 哌啶酮。更优选的 N- 乙烯基内酰胺是 N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基己内酰胺或其混合物。特别优选 N- 乙烯基吡咯烷酮 (“VP”)。

[0016] 共聚单体 b) 为乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑。优选共聚单体 b) 为乙烯基咪唑 (“VI”)。

[0017] 乙烯基咪唑的咪唑基结构部分可以季化。共聚单体 b) 向季化合物的转化可以在反应过程中或者优选在反应之后进行。在随后转化的情况下, 可以首先将中间聚合物分离并提纯或者直接将其转化。该转化可以是完全或部分的。优选将至少 10%, 特别优选至少 20%, 非常特别优选至少 30% 掺入的共聚单体 (b) 转化成对应的季形式。

[0018] 优选用于聚合的共聚单体 b) 主要呈阳离子源 (cationogenic) 形式, 即大于 70mol%, 优选大于 90mol%, 特别优选大于 95mol%, 非常特别优选大于 99mol% 呈阳离子源形式, 即不呈季化或质子化形式, 并且仅在聚合过程中或者特别优选在聚合之后通过季化而转化成阳离子形式或质子化形式。

[0019] 在本发明的一个优选实施方案中, 仅在聚合过程中或者特别优选在聚合之后将所得共聚物部分或完全质子化或季化, 因为用于聚合的共聚单体 b) 优选为仅部分季化或质子化的共聚单体, 若有的话。

[0020] 共聚单体 b) 可以以质子化或季化形式使用, 或者优选以未季化或未质子化形式聚合, 在后一情形下得到的共聚物对本发明用途而言在聚合过程中或者优选在聚合之后季化或质子化。

[0021] 在共聚单体以季化形式使用的情况下, 它们可以作为干燥的物质使用, 或者以在适合共聚单体的溶剂, 例如极性溶剂如水、甲醇、乙醇或丙酮中或在其他共聚单体 a) (条件是这些适合作为溶剂) 中的浓缩溶液形式使用。

[0022] 还可以质子化所得共聚物。适合质子化的化合物实例是无机酸如 HCl 和 H_2SO_4 , 单羧酸, 例如甲酸和乙酸, 二羧酸和多官能羧酸, 例如草酸和柠檬酸, 以及任何其他质子给予性化合物和能够质子化合适当氮原子的物质。水溶性酸特别适合质子化。

[0023] 可以提到的可能有机酸是任选取代的一元和多元脂族和芳族羧酸, 任选取代的一元和多元脂族和芳族磺酸或任选取代的一元和多元脂族和芳族膦酸。优选的有机酸是羟基羧酸如乙醇酸、乳酸、酒石酸和柠檬酸, 特别优选乳酸。可以提到的优选无机酸是磷酸、亚磷酸、硫酸、亚硫酸和盐酸, 特别优选磷酸。

[0024] 该聚合物可以在聚合之后直接质子化或者仅在配制相应农药时质子化, 在此期间通常将 pH 调节到生理上可接受的值。质子化应理解为指质子化该聚合物的可质子化基团中的至少一些, 优选至少 20mol%, 优选大于 50mol%, 特别优选大于 70mol%, 非常特别优选大于 90mol%, 导致在该聚合物上的总体阳离子电荷。

[0025] 适合季化化合物 a) 的试剂实例是在烷基中具有 1-24 个碳原子的烷基卤, 例如甲基氯、甲基溴、甲基碘、乙基氯、乙基溴、丙基氯、己基氯、十二烷基氯、月桂基氯、丙基溴、己基溴、辛基溴、癸基溴、十二烷基溴, 以及苄基卤, 尤其是苄基氯和苄基溴。用长链烷基季化

优选使用相应烷基溴如己基溴、辛基溴、癸基溴、十二烷基溴或月桂基溴进行。其他合适的季化剂是硫酸二烷基酯,尤其是硫酸二甲酯或硫酸二乙酯。碱性共聚单体 b) 的季化还可以用氧化烯如氧化乙烯或氧化丙烯在酸存在下进行。优选的季化剂是甲基氯、硫酸二甲酯或硫酸二乙酯,特别优选甲基氯。

[0026] 用所述季化剂之一季化共聚单体或聚合物可以通过通常已知的方法进行。

[0027] 该共聚物可以任选以聚合形式包含至少一种额外的共聚单体 c)。合适的共聚单体 c) 是非离子烯属不饱和单体。共聚单体 c) 优选为不含离子性或可离子化基团的烯属不饱和单体。合适的共聚单体 c) 为:

[0028] - 线性或支化(甲基)丙烯酸 C_1-C_{20} 烷基酯,如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸 2-丙基庚基酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正癸酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸 2-丙基庚基酯、甲基丙烯酸月桂基酯和甲基丙烯酸硬脂基酯;

[0029] - 聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯或单 C_{1-20} 烷基封端的聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯,例如具有 1-20(优选 3-15) 个乙二醇单元的那些。在优选形式中, C_{1-20} 烷基封端的聚(乙二醇)(甲基)丙烯酸酯含有 1-50 个,优选 3-40 个,尤其是 5-35 个乙二醇单元。

[0030] - (甲基)丙烯酸羟烷基酯,如丙烯酸 2-羟基乙基酯、丙烯酸 2-羟基丙基酯、丙烯酸 3-羟基丙基酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙基酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙基酯和甲基丙烯酸 3-羟基丙基酯;

[0031] - 含有酰胺基团、 $N-C_1-C_{18}$ 烷基酰胺基团或 N,N -二- C_1-C_4 烷基酰胺基团的烯属不饱和单体,如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、 N,N -二甲基丙烯酰胺或 N,N -二甲基甲基丙烯酰胺;

[0032] - 脂族 C_{1-32} 羧酸的乙烯基酯,如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯和硬脂酸乙烯酯;

[0033] - 乙烯基 C_1-C_4 烷基醚,如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚;

[0034] - 乙烯基芳族单体,如苯乙烯和乙烯基甲苯;

[0035] - 具有 2-20 个碳原子的烯烃,如乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、正己烯、二异丁烯、丁烯和异丁烯的三聚体和四聚体。

[0036] 该共聚物可以包含至多 40mol%, 优选至多 10mol%, 尤其是至多 5mol% 单体 c)。在另一优选实施方案中,该共聚物可以包含至多 30mol%, 优选至多 25mol% 单体 c)。在另一优选实施方案中,该共聚物由聚合形式的共聚单体 a) 和 b) 构成。

[0037] 该共聚物通常以聚合形式包含 a) 至少 20mol% N -乙烯基内酰胺和 b) 至少 1mol% 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑。该共聚物优选以聚合形式包含 a) 至少 35mol% N -乙烯基内酰胺和 b) 至少 5mol% 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑。该共聚物特别优选以聚合形式包含 a) 至少 40mol% N -乙烯基内酰胺和 b) 至少 10mol% 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑。

[0038] 在另一实施方案中,该共聚物通常以聚合形式包含 a) 至多 80mol% N -乙烯基内酰胺和 b) 至多 80mol% 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑。该共聚物优选以聚合形式包含 a) 至多 65mol% N -乙烯基内酰胺和 b) 至多 65mol% 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑。

[0039] 在另一实施方案中,该共聚物通常以聚合形式包含 a) 20-80mol% N -乙烯基内酰胺和 b) 20-80mol% 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑。该共聚物优选以聚合形式包含

a) 35-65mol%N- 乙烯基内酰胺和 b) 35-65mol% 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑。共聚单体 a)、b) 和任选单体 c) 的 mol% 加起来通常为 100mol%。

[0040] 共聚单体 a) 与共聚单体 b) 的摩尔比通常为 1:5-100:1, 优选 1:2-50:1, 尤其是 1:1.5-30:1, 特别优选 1:1.2-20:1, 非常特别优选 3:1-10:1。

[0041] 以聚合形式包含 a)N- 乙烯基内酰胺和 b) 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑的共聚物及其制备是已知的。合适的方法可以在 WO 2008/064987(实施例 2E), WO 94/10281(聚合物实施例 8、10、11、12) 或 DE 2814287(实施例 A5 和 A6) 中找到。

[0042] 该共聚物通常为无规共聚物或嵌段共聚物, 其中优选无规共聚物。

[0043] 在另一实施方案中, 该共聚物为接枝共聚物。接枝共聚物通常包含 a)N- 乙烯基内酰胺和 b) 乙烯基咪唑或季化乙烯基咪唑, 其中两种单体 a) 和 b) 接枝于聚合物基质上。例如, 使 10-1000 重量份, 优选 30-300 重量份单体 a) 和 b) 接枝于 100 重量份聚合物基质, 如聚亚烷基二醇上。

[0044] 合适的聚合物基质是聚亚烷基二醇以及还有在一个或两个端基处被烷基、羧基或氨基(其中优选烷基) 封闭的聚亚烷基二醇。优选的聚亚烷基二醇是聚乙二醇、聚丙二醇和氧化乙烯与氧化丙烯的嵌段共聚物。嵌段共聚物可以以任何所需量包含以任何所需顺序的聚合单元形式掺入的氧化乙烯和氧化丙烯。聚亚烷基二醇的 OH 端基合适的话可以由烷基、羧基或氨基, 优选 C₁₋₂₀ 烷基在一端或两端封闭。优选使用分子量 M_n 为 1000-100000 的聚乙二醇作为接枝基质并用乙酸乙烯酯接枝。

[0045] 该组合物通常含有 0.1-40 重量% 该共聚物。优选它基于该组合物的总重量含有 1-20 重量%, 尤其是 3-15 重量% 该共聚物。

[0046] 该含水组合物包含水不溶性农药。水不溶性农药可以选自杀真菌剂、杀虫剂、杀线虫剂、除草剂和 / 或安全剂或生长调节剂, 优选杀真菌剂、杀虫剂或除草剂。合适的杀虫剂是选自如下类别的杀虫剂: 氨基甲酸酯类、有机磷酸酯类、有机氯杀虫剂、苯基吡唑类、合成除虫菊酯类、新类烟碱类、斯皮诺素类 (spinosins)、阿维菌素类 (avermectins)、米尔霉素类 (milbemycins)、保幼激素类似物、烷基卤、有机锡化合物、沙蚕毒素类似物、苯甲酰胺类、二酰基胍类、METI 杀螨剂以及杀虫剂如氯化苦 (chloropicrin)、拒嗪酮 (pymetrozin)、氟啶虫酰胺 (flonicamid)、四螨嗪 (clofentezin)、噻嗪酮 (hexythiazox)、特苯噁唑 (etoxazole)、杀螨硫隆 (diafenthiuron)、克螨特 (propargite)、三氯杀螨砜 (tetradifon)、氟唑虫清 (chlorfenapyr)、二硝酚 (DNOC)、噻嗪酮 (buprofezine)、灭蝇胺 (cyromazine)、双甲脒 (amitraz)、灭蚁腓 (hyDRAMETHYLNON)、灭螨醌 (acequinocyl)、fluacrypyrim、鱼藤酮 (rotenone) 或其衍生物。合适的杀真菌剂是选自如下类别的杀真菌剂: 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、苯并异噻唑类、二苯甲酮类、苯并噻二唑类、苯并三嗪类、苄基氨基甲酸酯类、氨基甲酸酯类、羧酰胺类、羧酸二酰胺类、氯代腈类、氰基乙酰胺肟类、氰基咪唑类、环丙烷羧酰胺类、二羧酰亚胺类、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、二硫戊环类、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、羟基酰替苯胺类、咪唑类、咪唑啉酮类、无机物质、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- 苄基氨基甲酸酯类、噁唑烷二酮类、肟基乙酸酯类、肟基乙酰

胺类、肽基嘧啶核苷、苯基乙酰胺类、苯基酰胺类、苯基吡咯类、苯基脲类、磷酸酯类、硫代磷酸酯类、邻氨基甲酰苯甲酸类、苯邻二甲酰亚胺类、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、吡咯并喹啉类、喹啉酮类、喹啉类、醌类、磺酰胺类、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(thiophanates)、噻吩羧酰胺类、甲苯甲酰胺类、三苯基锡化合物、三嗪类、三唑类。合适的除草剂是选自如下类别的除草剂：乙酰胺类、酰胺类、芳氧基苯氧基丙酸酯类、苯甲酰胺类、苯并咪唑、苯甲酸类、苯并噻二嗪酮类、联吡啶~~类~~、氨基甲酸酯类、氯代乙酰胺类、氯代羧酸、环己烷二酮类、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-苯基苯邻二甲酰亚胺类、噁二唑类、噁唑烷二酮类、羟乙酰胺类、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、缩氨基脲类、磺酰氨基羰基三唑啉酮类、磺酰脲类、四唑啉酮类、噻二唑类、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、脲类。

[0047] 该水不溶性农药通常在 20° C 下具有至多 10g/l 的水溶性。优选水溶性为至多 1g/l, 尤其是至多 0.5g/l。

[0048] 该含水组合物可以包含 0.01-50 重量% 水不溶性农药。优选它包含 1-20 重量% 水不溶性农药。

[0049] 该水不溶性农药优选分散(例如乳化和/或悬浮)于该含水组合物中。该水不溶性农药分散于该含水组合物中的温度通常为 20° C。此外,该水不溶性农药可能部分以溶解形式存在。通常而言,至少 80 重量%, 优选至少 95 重量% 的水不溶性农药分散(例如乳化)于该含水组合物中。优选该水不溶性农药乳化于该含水组合物中。

[0050] 优选的水不溶性农药是唑菌胺酯(pyraclostrobin)、噁醚唑(difenoconazol)、环戊唑菌(metconazole)、氟唑菌酰胺(fluxapyroxad)、氧唑菌(epoxiconazol)、bixafen, 优选唑菌胺酯。

[0051] 该含水组合物可以包含至少一种(例如一种或两种)溶解盐。优选它基于该含水组合物的总重量含有至少 5 重量%, 更优选至少 15 重量%, 尤其优选至少 25 重量%, 最尤其优选至少 35 重量% 该盐。也可以存在盐的混合物。

[0052] 合适的盐是所有在 20° C 的水中离解成至少一种阴离子和至少一种阳离子的化合物。实例是无机盐和有机化合物的盐, 优选有机化合物的盐。更优选该盐含有阴离子性农药。

[0053] 术语“阴离子性农药”通常是指至少一种作为阴离子存在于本发明含水组合物中的农药。阴离子性农药通常包含至少一个阴离子性基团。优选该阴离子性农药包含一个或两个阴离子性基团。该阴离子性农药尤其正好包含一个阴离子性基团。合适的阴离子性基团是羧酸根、硫代羧酸根、磺酸根、亚磺酸根、硫代磺酸根或膦酸根基团。阴离子性基团的优选实例是羧酸根基团(-C(O)O⁻)。上述阴离子性基团可以部分以包括可质子化氢的中性形式存在。例如, 羧酸根基团可以部分以羧酸(-C(O)OH) 的中性形式存在。在含水组合物中

优选如此,其中可以存在羧酸根和羧酸的平衡。可以使用阴离子性农药的混合物。

[0054] 合适的阴离子性农药给于下文中。当名称涉及该农药的中性形式或盐时,意指该农药的阴离子形式。

[0055] 合适的阴离子性农药是包含羧酸根、硫代羧酸根、磺酸根、亚磺酸根、咪唑啉酮、硫代磺酸根或膦酸根基团,尤其是羧酸根基团的除草剂。实例是芳族酸类除草剂、苯氧基羧酸类除草剂、咪唑啉酮类除草剂或包含羧酸基团的有机磷类除草剂。

[0056] 合适的芳族酸类除草剂是苯甲酸类除草剂,如草灭平(chloramben)、麦草畏(dicamba)、2,3,6-三氯苯甲酸(2,3,6-TBA)、杀草畏(tricamba);嘧啶氧基苯甲酸类除草剂,如双草醚(bispyribac)、脞啶草(pyriminobac);嘧啶硫基苯甲酸类除草剂,如嘧硫苯甲酸(pyriithiobac);邻苯二甲酸类除草剂,如敌草索(chlorthal);吡啶甲酸类除草剂,如氨草啶(aminopyralid)、二氯皮考啉酸(clopyralid)、毒莠定(picloram);喹啉羧酸类除草剂,如二氯喹啉酸(quinclorac)、喹草酸(quinmerac);或其他芳族酸类除草剂,如环丙嘧啶酸(aminocyclopyrachlor)。优选苯甲酸类除草剂,尤其是麦草畏。

[0057] 合适的咪唑啉酮类除草剂是咪草酯(imazamethabenz)、咪草啶酸(imazamox)、甲基咪草烟(imazapic)、灭草烟(imazapyr)、灭草啶(imazaquin)和咪草烟(imazethapyr)。优选咪草啶酸和灭草烟。

[0058] 合适的苯氧基羧酸类除草剂是苯氧基乙酸类除草剂,如4-氯苯氧基乙酸(4-CPA)、(2,4-二氯苯氧基)乙酸(2,4-D)、(3,4-二氯苯氧基)乙酸(3,4-DA)、MCPA(4-(4-氯-邻甲苯氧基)丁酸)、2甲4氯乙硫酯(MCPA-thioethyl)、(2,4,5-三氯苯氧基)乙酸(2,4,5-T);苯氧基丁酸类除草剂,如4-CPB、4-(2,4-二氯苯氧基)丁酸(2,4-DB)、4-(3,4-二氯苯氧基)丁酸(3,4-DB)、4-(4-氯-邻甲苯氧基)丁酸(MCPB)、4-(2,4,5-三氯苯氧基)丁酸(2,4,5-TB);苯氧基丙酸类除草剂,如坐果胺(cloprop)、2-(4-氯苯氧基)丙酸(4-CPP)、2,4-滴丙酸(dichlorprop)、高2,4-滴丙酸(dichlorprop-P)、4-(3,4-二氯苯氧基)丁酸(3,4-DP)、2,4,5-涕丙酸(fenoprop)、2甲4氯丙酸(mecoprop)、高2甲4氯丙酸(mecoprop-P);芳氧基苯氧基丙酸类除草剂,如炔禾灵(chlorazifop)、炔草酯(clodinafop)、氯丁草(clofop)、氰氟草酯(cyhalofop)、氯甲草(diclofop)、噁唑禾草灵(fenoxaprop)、高噁唑禾草灵(fenoxaprop-P)、噁唑禾草灵(fenthiaprop)、吡氟禾草灵(fluzifop)、精吡氟禾草灵(fluzifop-P)、吡氟氯禾灵(haloxifop)、精吡氟氯禾灵(haloxifop-P)、恶草醚(isoxapyrifop)、恶唑酰草胺(metamifop)、啞草酯(propaquizafop)、啞禾灵(quizalofop)、精啞禾灵(quizalofop-P)、三氟苯氧丙酸(trifop)。优选苯氧基乙酸类除草剂,尤其是MCPA。

[0059] 合适的包含羧酸基团的有机磷除草剂是双丙氨酰膦(bilanafos)、草铵膦(glufosinate)、高草铵膦(glufosinate-P)、草甘膦(glyphosate)。优选草甘膦。

[0060] 合适的其他包含羧酸的除草剂是包含羧酸的吡啶类除草剂,如氟草烟(fluroxypyr)、定草酯(triclopyr);包含羧酸的三唑并嘧啶除草剂,如啞啞磺胺酸(cloransulam);包含羧酸的嘧啶基磺酰脲类除草剂,如苄啞黄隆(bensulfuron)、氯啞黄隆(chlorimuron)、酰胺磺隆(foramsulfuron)、吡氯黄隆(halosulfuron)、甲磺胺磺隆(mesosulfuron)、氟啞黄隆(primisulfuron)、啞黄隆(sulfometuron)。

[0061] 合适的阴离子性农药是包含羧酸根、硫代羧酸根、磺酸根、亚磺酸根、硫代磺酸根或膦酸根基团,尤其是羧酸根基团的杀真菌剂。实例是多氧霉素 (polyoxin) 杀真菌剂,如保粒霉素 (polyoxorim)。

[0062] 合适的阴离子性农药是包含羧酸根、硫代羧酸根、磺酸根、亚磺酸根、硫代磺酸根或膦酸根基团,尤其是羧酸根基团的杀虫剂。实例是敌贝特 (thuringiensin)。

[0063] 合适的阴离子性农药是包含羧酸根、硫代羧酸根、磺酸根、亚磺酸根、硫代磺酸根或膦酸根基团,尤其是羧酸根基团的植物生长调节剂。实例是 1- 萘基乙酸、(2- 萘氧基) 乙酸、吡啶 -3- 基乙酸、4- 吡啶 -3- 基丁酸、草甘双膦 (glyphosine)、茉莉酸 (jasmonic acid)、2, 3, 5- 三碘苯甲酸、调环酸 (prohexadione)、抗倒酯 (trinexapac), 优选调环酸和抗倒酯。

[0064] 优选的阴离子性农药是阴离子性除草剂,更优选芳族酸类除草剂、苯氧基羧酸类除草剂或包含羧酸基团的有机磷除草剂,特别是草甘膦。

[0065] 该含水组合物可以包含至少一种,如一种、两种或三种阴离子性农药。优选它包含一种。

[0066] 该盐如阴离子性农药优选溶于该含水组合物中。该盐溶于该含水组合物中的温度通常为 20° C。此外,该阴离子性农药可能部分以悬浮或乳化形式存在。通常将至少 80 重量%,优选至少 95 重量%阴离子性农药溶于该含水组合物中。

[0067] 该含水组合物基于该组合物的总重量通常含有至少 10 重量%该盐(例如阴离子性农药)。优选它基于该组合物的总重量含有至少 15 重量%,尤其是至少 20 重量%,特别优选至少 30 重量%,非常特别优选至少 35 重量%该盐。该组合物可以包含至多 70 重量%,优选至多 60 重量%该盐(例如该阴离子性农药)。为了计算该阴离子性农药的重量%,使用没有任何阳离子性抗衡离子的呈其阴离子(例如作为羧酸根)形式的该阴离子性农药的分子量。

[0068] 该含水组合物除了该水不溶性农药和该阴离子性农药外还可以包含其他额外的农药。

[0069] 该含水组合物基于该组合物的总重量通常包含 5-90 重量%,优选 20-70 重量%,尤其是 35-65 重量%水。

[0070] 该含水组合物可以呈乳液、悬浮液或悬浮乳液形式。优选该组合物为乳液。

[0071] 该水不溶性农药通常悬浮和/或乳化于该含水组合物中。优选水不溶性农药乳化于该含水组合物中。当乳化该农药时,它可能自身或者以与其他化合物如有机溶剂的混合物形成乳化相。优选该水不溶性农药乳化于该含水组合物中,其中该农药溶于有机溶剂中。

[0072] 该含水组合物可以包含有机溶剂。通常将至少一种水不溶性农药溶于有机溶剂中。该有机溶剂优选乳化于该含水组合物中。在优选实施方案中,该有机溶剂在 20° C 下在该含水组合物中的溶解度为至多 100g/1,优选至多 50g/1,尤其是至多 5g/1,特别优选至多 1g/1。在另一优选实施方案中,该有机溶剂在 20° C 下在水中的溶解度为至多 150g/1,优选至多 100g/1,尤其是至多 80g/1,特别优选至多 60g/1。

[0073] 该组合物基于该组合物的总重量可以包含至多 40 重量%,优选至多 30 重量%,尤其是至多 20 重量%有机溶剂。在另一实施方案中,该组合物基于该组合物的总重量可以包含 1-40 重量%,更优选 5-30 重量%有机溶剂。

[0074] 合适的有机溶剂例如为中到高沸点的矿物油馏分,如溶剂石脑油(例如 **Solvesso**[®] 200)、煤油或柴油;煤焦油以及植物或动物来源的油;脂族、环状和芳族烃,例如甲苯、二甲苯、石蜡、四氢萘;烷基化萘或其衍生物;醇类如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、环己醇、苄醇和邻-仲丁基苯酚;二醇类;酮类如环己酮; γ -丁内酯;脂肪酸二甲基酰胺,如 N,N-二甲基癸酰胺(例如 **Agnique**[®] AMD 10), N,N-二甲基辛酰胺/癸酰胺(例如 **Agnique**[®] AMD810);脂肪酸和脂肪酸酯;胺类如 N-甲基吡咯烷酮;酯,如己二酸二丁酯(**Agnique**[®] AE6-4Di)、己二酸二甲酯、乳酸 2-乙基己基酯(例如 **Agnique**[®] 3-2EH, **Purasolv**[®] EHL);以及上述有机溶剂的混合物。优选的有机溶剂是苄醇、邻-仲丁基苯酚、溶剂石脑油、N,N-二甲基癸酰胺、己二酸二丁酯、己二酸二甲酯、乳酸 2-乙基己基酯、N,N-二甲基辛酰胺/癸酰胺。最优选的溶剂是苄醇、邻-仲丁基苯酚和溶剂石脑油。还可以使用有机溶剂的混合物。

[0075] 本发明的含水组合物还可以包含常用于农业化学组合物的辅助剂。所用辅助剂分别取决于特定施用形式和活性物质。合适辅助剂的实例是分散剂或乳化剂(如其他加溶剂、保护性胶体、表面活性剂和粘附剂),有机和无机增稠剂,杀菌剂,防冻剂,消泡剂,合适的话还有着色剂和增粘剂或粘合剂(例如用于种子处理配制剂)。

[0076] 合适的表面活性物质(辅助剂、润湿剂、增粘剂、分散剂或乳化剂)是芳族磺酸如木素磺酸(**Borresperse**[®]类型,挪威 Borregaard)、苯酚磺酸、萘磺酸(**Morwet**[®]类型, Akzo Nobel, USA)和二丁基萘磺酸(**Nekal**[®]类型,德国 BASF)及脂肪酸的碱金属、碱土金属和铵盐,烷基-和烷基芳基磺酸盐,烷基硫酸盐,月桂基醚硫酸盐和脂肪醇硫酸盐,以及硫酸化十六-、十七-和十八烷醇及脂肪醇乙二醇醚的盐,磺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,聚氧乙烯辛基酚醚,乙氧基化异辛基酚、辛基酚或壬基酚,烷基苯基聚乙二醇醚,三丁基苯基聚乙二醇醚,烷基芳基聚醚醇,异十三烷醇,脂肪醇/氧化乙烯缩合物,乙氧基化蓖麻油,聚氧乙烯烷基醚或聚氧丙烯烷基醚,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**[®]类型,瑞士 Clariant),聚羧酸盐(**Sokalan**[®]类型,德国 BASF),聚烷氧基化物,聚乙烯胺(**Lupamin**[®]类型,德国 BASF),聚乙烯亚胺(**Lupasol**[®]类型,德国 BASF),聚乙烯基吡咯烷酮及其共聚物。

[0077] 特别合适的表面活性剂是阴离子性、阳离子性、非离子性和两性表面活性剂,嵌段聚合物和聚电解质。合适的阴离子性表面活性剂是磺酸、硫酸、磷酸或羧酸的碱金属、碱土金属或铵盐。磺酸盐的实例是烷基芳基磺酸盐、二苯基磺酸盐、 α -烯炔磺酸盐、脂肪酸和油的磺酸盐、乙氧基化烷基酚的磺酸盐、缩合萘的磺酸盐、十二烷基-和十三烷基苯的磺酸盐、萘和烷基萘的磺酸盐、磺基琥珀酸盐或磺基琥珀酰胺酸盐。硫酸盐的实例是脂肪酸和油的硫酸盐、乙氧基化烷基酚的硫酸盐、醇的硫酸盐、乙氧基化醇的硫酸盐或脂肪酸酯的硫酸盐。磷酸盐的实例是磷酸酯。羧酸盐的实例是烷基羧酸盐和羧化醇或烷基酚乙氧基化物。

[0078] 合适的非离子表面活性剂是烷氧基化物,N-烷基化脂肪酸酰胺,胺氧化物,酯或糖

基表面活性剂。烷氧基化物的实例是诸如已经烷氧基化的醇、烷基酚、胺（例如牛油脂肪胺）、酰胺、芳基酚、脂肪酸或脂肪酸酯的化合物。氧化乙烯和 / 或氧化丙烯可以用于烷氧基化, 优选氧化乙烯。N- 烷基化脂肪酸酰胺的实例是脂肪酸葡糖酰胺或脂肪酸链烷醇酰胺。酯的实例是脂肪酸酯、甘油酯或甘油单酯。糖基表面活性剂的实例是脱水山梨醇、乙氧基化脱水山梨醇、蔗糖和葡萄糖酯或烷基聚葡糖苷。合适阳离子性表面活性剂的实例是季表面活性剂, 例如具有一个或两个疏水性基团的季铵化合物, 或长链伯胺的盐。合适的两性表面活性剂是烷基甜菜碱和咪唑啉类。合适的嵌段聚合物是包含聚氧乙烯和聚氧丙烯的嵌段的 A-B 或 A-B-A 类型嵌段聚合物或包含链烷醇、聚氧乙烯和聚氧丙烯的 A-B-C 类型嵌段聚合物。合适的聚电解质是聚酸或聚碱。聚酸的实例是聚丙烯酸的碱金属盐。聚碱的实例是聚乙烯基胺或聚乙烯胺。

[0079] 增稠剂（即赋予组合物以改性的流动性, 即静止条件下的高粘度和搅动过程中的低粘度的化合物）的实例是多糖以及有机和无机粘土, 如 Xanthan Gum (**Kelzan**[®], CP Kelco, USA), **Rhodopol**[®] 23 (法国 Rhodia), **Veegum**[®] (R. T. Vanderbilt, USA) 或 **Attaclay**[®] (Engelhard Corp., NJ, USA)。可以加入杀菌剂来保存和稳定该组合物。合适杀菌剂的实例是基于双氯酚和苄醇半缩甲醛的那些 (ICI 的 **Proxel**[®] 或 Thor Chemie 的 **Acticide**[®] RS 以及 Rohm & Haas 的 **Kathon**[®] MK) 以及异噻唑啉酮衍生物如烷基异噻唑啉酮类和苯并异噻唑啉酮类 (Thor Chemie 的 **Acticide**[®] MBS)。合适防冻剂的实例是乙二醇、丙二醇、尿素和甘油。消泡剂的实例是聚硅氧烷乳液（例如 **Silikon**[®] SRE, 德国 Wacker 或 **Rhodorsil**[®], 法国 Rhodia), 长链醇, 脂肪酸, 脂肪酸盐, 有机氟化合物及其混合物。增粘剂或粘合剂的实例是聚乙烯吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇和纤维素醚 (**Tylose**[®], 日本 Shin-Etsu)。

[0080] 本发明进一步涉及一种通过混合水、该水不溶性农药和该共聚物而制备本发明含水组合物方法。该方法可以在 5-100° C, 优选 30-90° C, 更优选 40-80° C 的温度下实施。

[0081] 为了制备包含乳化的水不溶性农药的含水组合物, 优选将该水不溶性农药溶于有机溶剂中并将该溶液与包含该共聚物和任选盐, 如阴离子性农药的含水组合物混合。

[0082] 为了制备包含悬浮的水不溶性农药的含水组合物, 将该共聚物与任选包含该盐（例如阴离子性农药）的该含水组合物混合, 然后将该水不溶性农药悬浮于其中（例如通过珠磨）。

[0083] 为了制备包含第一种乳化的水不溶性农药和第二种悬浮的水不溶性农药的含水组合物, 可以将上述两种方法组合。用于制备该悬浮乳液的有机溶剂应为悬浮农药的不良溶剂并且为溶于其中的乳化农药的良溶剂。

[0084] 本发明进一步涉及一种防治植物病原性真菌和 / 或不希望的植物生长和 / 或不希望的昆虫或螨虫侵袭和 / 或调节植物生长的方法, 其中使本发明含水组合物作用于特定害虫、其栖息地或待防止特定害虫的植物、土壤和 / 或不希望的植物和 / 或有用植物和 / 或其

生长地。

[0085] 施用可以在播种之前或之中进行。分别将农业化学化合物及其组合物施用或处理于植物繁殖材料,尤其是种子上的方法在本领域是已知的并且包括拌种、包衣、造粒、撒粉、浸泡和繁殖材料的犁沟内施用方法。在优选实施方案中,通过不诱发萌发的方法,例如通过拌种、造粒、包衣和撒粉将化合物或其组合物施用于植物繁殖材料上。在优选实施方案中,将悬浮类型(FS)组合物用于种子处理。FS组合物通常可以包含1-800g/l活性物质,1-200g/l表面活性剂,0-200g/l防冻剂,0-400g/l粘合剂,0-200g/l颜料和至多1升溶剂,优选水。

[0086] 活性物质可以直接使用或者以其组合物形式,例如以可直接喷雾溶液、悬浮液、分散体、乳液、油分散体形式借助喷雾、雾化、撒粉、铺展、刷涂、浸渍或浇灌来使用。施用形式完全取决于意欲的目的;在任何情况下意欲确保农药的最佳可能分布。即用制剂中的活性物质浓度可在较宽范围内变化。它们通常为0.0001-10重量%,优选0.001-1重量%活性物质。活性物质还可以成功地以超低容量法(ULV)使用,其中可以施用包含超过95重量%活性物质的组合物或者甚至可以施用不含添加剂的活性物质。

[0087] 当用于植物保护中时,活性物质(也称为农药)的施用量取决于所需效果的种类为0.001-2kg/ha,优选0.005-2kg/ha,更优选0.05-0.9kg/ha,尤其是0.1-0.75kg/ha。在例如通过撒粉、包衣或浸透种子而处理植物繁殖材料如种子中,每100kg植物繁殖材料(优选种子)通常要求的活性物质质量为0.1-1000g,优选1-1000g,更优选1-100g,最优选5-100g。当用于材料或储存产品的保护中时,活性物质的施用量取决于施用区域的种类和所需效果。在材料保护中的常规施用量例如为0.001g-2kg活性物质/米³被处理材料,优选0.005g-1kg活性物质/米³被处理材料。

[0088] 各种类型的油、润湿剂、辅助剂、除草剂、杀菌剂、其他杀真菌剂和/或农药可加入活性物质或包含它们的组合物中,合适的话恰在紧临使用前加入(桶混合)。这些试剂通常可以与本发明组合物以1:100-100:1,优选1:10-10:1的重量比混合。可以使用的辅助剂尤其是有有机改性的聚硅氧烷如Break Thru S **240**[®];醇烷氧基化物如Atplus **245**[®], Atplus MBA **1303**[®], Plurafac LF **300**[®]和 Lutensol ON **30**[®]; EO/PO嵌段聚合物,例如Pluronic RPE **2035**[®]和 Genapol **B**[®];醇乙氧基化物如Lutensol XP **80**[®];以及磺基琥珀酸二辛酯钠如Leophen **RA**[®]。

[0089] 本发明具有各种优点:该共聚物具有将水不溶性农药分散(例如乳化)于含水组合物中的优异能力,尤其当该组合物具有高浓度的盐如阴离子性农药时。本发明使得能够制备稳定的流体农药浓缩物,尤其是具有高浓度的阴离子性农药,它们不能用常规分散剂制备。现在还可以在一种含水配制剂中组合高浓度的阴离子性农药和水不溶性农药。农药的该组合使得对于农夫而言处理更容易:它们必须使用单一农业化学配制剂而不是几种分开的配制剂,并且他们仅必须计量一种配制剂而不是两种或更多种分开的配制剂,最后这提供了额外的计算优点。在一种配制剂中更早地组合高浓度的阴离子性农药和水不溶性农药过去仅在干燥的多尘农业化学配制剂中实现,现在可以通过无尘的含水配制剂避免。

实施例

[0090] VP/VI 共聚物:聚(乙烯基吡咯烷酮-乙烯基咪唑)颗粒,VP:VI 摩尔比为 1:1,平均摩尔质量 68.000-73.000g/mol(由 GPC 测定)。

[0091] 分散剂 A:聚芳基乙烯基醚硫酸铵盐,粘稠液体,以 **Soprophor®** 4D 384 由 Rhodia 市购。

[0092] 表面活性剂:C8 烷基糖苷,65 重量%水溶液,在 30°C 下的粘度为 160mPas,以 AG-6202 由 Akzo Nobel 市购。

[0093] 分散剂 B:包含甲基丙烯酸甲酯、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,33 重量%,在 1:1 水:丙二醇混合物中,以 **Atlox®** 4913 由 Uniquema 市购。

[0094] 分散剂 C:萘磺酸缩合物的钠盐,以 **Morwet®** D-425 粉末由 Akzo Nobel 市购。

[0095] LUMA:由每分子具有约 25mol 乙二醇单元的聚乙二醇封端的线性 C16/18 脂肪醇的丙烯酸酯。

[0096] QVI:季化乙烯基咪唑(用气态甲基氯季化)

[0097] SMA:甲基丙烯酸硬脂基酯

[0098] 实施例 1—制备水乳液(EW)

[0099] 在烧杯中将 716.9g 草甘膦异丙基胺盐水溶液(68 重量%草甘膦游离酸,对应于 487.5g 草甘膦游离酸)和唑菌胺酯(37.5g)的农药混合物与 50g 分散剂 A、50g VP/VI 共聚物、30g 表面活性剂和 42.3g 苄醇混合。将该混合物填充至最终体积为 1.0L 并通过使用溶解器盘在 50°C 下搅拌 30 分钟,直到唑菌胺酯溶于苄醇乳液液滴中。

[0100] 实施例 2-4 和对比例 C1-C3

[0101] 如实施例 1 进行这些实施例。它们的组成总结于表 1 中。将苄醇和邻-仲丁基苯酚用作有机溶剂并且它们由于高盐浓度而不溶于该含水组合物中。

[0102] 表 1:农业化学配制剂的组成(所有组合物根据实施例 1 制备

[0103] 且用水填充至最终体积为 1.0 升)

[0104]

	1	2	3	4	C1 ^{a)}	C2 ^{a)}	C3 ^{a)}
草甘膦 ^{b)}	487.5	487.5	487.5	487.5	487.5	487.5	487.5
唑菌胺酯	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
VP/VI 共聚物	50	80	50	50	-	-	-
分散剂 A	50	50	50	50	50	50	50
分散剂 B	-	-	-	-	-	50	-
分散剂 C	-	-	-	-	-	-	50
表面活性剂	30	30	30	30	30	30	30

苯醇	42.3	42.3	42.3	-	42.3	42.3	42.3
邻-仲丁基苯酚	-	-	-	42.3	-	-	-

[0105] a) 对比例, 不根据本发明。b) 量涉及草甘膦游离酸。

[0106] 实施例 5—储存稳定性

[0107] 将实施例 1-4 和对比例的配制剂在 20° C 或 40° C 下没有移动地储存。然后肉眼检测苯醇乳液液滴的相分离, 这些液滴可能正如在表 2 的 C1-C3 条目中那样聚结并且分离。表 2 总结了结果, 其中“否”意指未观察到相分离, 而“是”意指相分离清楚可见。结果当使用聚(乙烯基吡咯烷酮-乙烯基咪唑)作为分散剂时储存稳定性明显增加。

[0108] 表 2: 在储存过程中的相分离

[0109]

实施例	20° C 下 1 小时	20° C 下 24 小时	40° C 下 14 天	2° C 下 28 天
1	否	否	否	否
2	否	否	否	否
3	否	否	否	否
4	否	否	否	否
C1 ^{a)}	是	是	是	是
C2 ^{a)}	否	是	是	是
C3 ^{a)}	否	是	是	是

[0110] a) 对比例, 不根据本发明。

[0111] 实施例 6—聚合物组成

[0112] 根据已知方法(例如如 WO 2007/010034、DE 10 2005 046 916 或 EP 0913 143 所述)通过沉淀聚合或溶液聚合制备具有表 3 所述共聚单体组成的下列共聚物。

[0113] 表 3: 聚合物组成(所有值以重量%计)

[0114]

VP/VI 共聚物	VI	QVI	VP	LUMA	SMA	接枝用 PEG
A ^{a)}	40	-	40	-	-	20 ^{d)}
B ^{a)}	60	-	40	-	-	-
C ^{a)}	30	30	20	-	-	20 ^{e)}
D ^{a)}	32	-	48	-	-	20 ^{d)}

E ^{b)}	40	-	50	-	-	10 ^{d)}
F ^{b)}	30	-	60	-	-	10 ^{d)}
G ^{a)}	70	-	25	5	-	-
H ^{c)}	30	-	40	-	10	20 ^{d)}
I ^{c)}	40	-	40	10	10	-
J ^{c)}	78	-	20	-	2	-

[0115] a) 包括 0.65 重量 %PETAE(季戊四醇烯丙基醚)。b) 包括 0.1 重量 %PETAE。b) 包括 0.45 重量 %PETAE。d) 聚乙二醇, 摩尔质量约 9000g/mol。e) C₁₆₋₁₈ 封端的聚乙二醇, 摩尔质量约 1400g/mol。

[0116] 实施例 7—制备农业化学配制剂

[0117] 按如下制备组合物 7-1、7-2 和 7-3:

[0118] 组合物 A): 将草甘膦异丙基胺盐溶液 (67.5 重量 %, 对应于约 50 重量 % 草甘膦游离酸) 或 **Roundup® Ultramax** (包含 51 重量 % 草甘膦异丙基胺盐和 7.5% 乙氧基化胺—CAS 号 68478-96-6 的水溶液) 与水和来自实施例 1 的聚合物以及任选分散剂 A 和分散剂 B 混合, 并使用溶解器盘将该混合物强力混合 1 小时。

[0119] 组合物 B): 将唑菌胺酯溶于苯醇或 **Solvesso® 200ND** 中。

[0120] 将两种混合物 A) 和 B) 混合物。使用溶解器盘将最终混合物在 50° C 下强力混合 1 小时, 直到得到均相乳液。最终组成总结于表 4 中。取样进行储存测试 (见实施例 8)。

[0121] 表 4: 农业化学配制剂组成

配制剂	7-1	7-2	7-3
草甘膦异丙基胺盐溶液	70%	-	70%
Roundup® Ultramax	-	70%	-
实施例 1 的聚合物	2%	2%	2%
分散剂 A	5%	-	-
分散剂 B	3%	-	-
Solvesso® 200 ND	-	16%	16%
苯醇	16%	-	-
唑菌胺酯	3.2%	3.2%	3.2%
水	至多 100%	至多 100%	至多 100%

[0124] 实施例 8—储存稳定性

[0125] 如实施例 5 测试实施例 8 的配制剂并将结果总结于表 5 中。表 5: 储存稳定性

[0126]

聚合物序号	配制剂 7-1	配制剂 7-2
A	稳定	n. d.
C	稳定	n. d.
D	稳定	n. d.
E	稳定	稳定
F	稳定	稳定
H	稳定	稳定
I	稳定	稳定