

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07D285/16

A01N 43/88

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94192078.X

[45]授权公告日 2000 年 6 月 14 日

[11]授权公告号 CN 1053440C

[22]申请日 1994.5.2 [24]颁证日 2000.3.17

[21]申请号 94192078.X

[30]优先权

[32]1993.5.12 [33]DE [31]P4315878.1

[86]国际申请 PCT/EP94/01391 1994.5.2

[87]国际公布 WO94/26727 德 1994.11.24

[85]进入国家阶段日期 1995.11.13

[73]专利权人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 K·F·扎格 A·帕格 A·杜里恩

[56]参考文献

EP-A-0207653 1987. 1. 7

审查员 周胡斌

[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 李 勇

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 3-异丙基-2,1,3-苯并噻二嗪-4-酮
2,2-二氧化物镁盐、其制备及其防治有
害植物生长的用途

[57]摘要

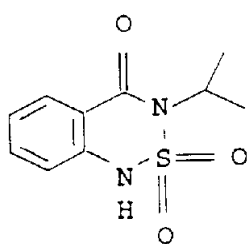
固体的、不吸湿性的 3-异丙基-2,1,3-苯并噻二
嗪-4-酮 2,2-二氧化物镁盐(I),其制备方法,含有
上述化合物的固体制剂、特别是颗粒剂,及用其防治有
害植物生长的用途。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种固体状、非吸湿性的 3-异丙基-2,1,3-苯并噻二嗪-4-酮 2,2-二氧化物镁盐 (I)。

2. 权利要求 1 的固体、非吸湿性的镁盐 I 的制备方法, 其中用无机镁化合物处理 3-异丙基-2,1,3-苯并噻二嗪-4-酮 2,2-二氧化物 (II) 的水溶液, 然后用常规方法分离固体并干燥



II

3. 一种防治有害植物生长的药剂, 其中含有有效量的权利要求 1 的镁盐 I。

4. 应用权利要求 1 的镁盐 I 制备除草剂的用途。

5. 应用权利要求 1 的镁盐 I 制备^{以其为}活性成分的颗粒剂的用途。

6. 应用权利要求 1 的镁盐 I 防治有害植物生长的用途。

说 明 书

3-异丙基-2,1,3-苯并噻二嗪-4-酮

2,2-二氧化物镁盐、其制备及其防治有害植物生长的用途

本发明涉及一种固体状、不吸湿性的 3-异丙基-2,1,3-苯并噻二嗪-4-酮 2,2-二氧化物镁盐 I。

本发明还涉及上述盐的固体制剂,上述盐的制备方法,含有上述盐的药剂,特别是粉剂、颗粒剂和水溶或水分散箔袋;和应用其防治有害植物的生长的用途。

文献中早已公开了苯并噻二嗪-4-酮 2,2-二氧化物及其盐可作为除草剂(DE-A15 42836, DE-A21 64 459 和 DE-A2217722)。关于其盐的应用, DE-A1542836、DE-A21 64459 和 DE-A2217722 还述及到了通常将其碱土金属盐作为施用形式,其中还单独提到了钾盐。可是,这些出版物中未述及任何其它的性质,特别是镁盐的性质。

以对使用者安全的方式使用水溶或水分散性的箔袋施用作物保护剂是已知的,例如, EP-A449773 和 EP-A493553 中已公开。

通常将 3-异丙基-2,1,3-苯并噻二嗪-4-酮 2,2-二氧化物(通用名:灭草松)配制成高浓度的水溶液,与使用酸相比,其钠盐或二乙醇铵盐给其提供了更好的溶解性质而被优选使用。在使用时,用水稀释上述灭草松溶液,并通过喷雾施用。

固体制剂(例如颗粒剂)是简单和安全地使用灭草松制剂时所需要的,且其易于包装处理。

可方便和安全地使用无粉颗粒剂。与目前使用的液体制剂相比,这种剂型的优点是能减少包装材料的使用和贮藏安全。在低温贮藏时,在液体产品中会出现有害的结晶。

而且,固体制剂可被包装成水溶或水分散性的箔袋。当使用时,含有产品的箔袋会溶解或分散在喷雾罐中。

灭草松钠、灭草松钙和灭草松钾具有非常容易吸湿的缺点。在制备成固体制剂的情况下,仅在空气湿度的影响下,就会导致产品逐渐凝聚,甚至于聚结,因而使得无法直接计量。甚至将这些化合物装入到水溶箔袋中也有缺点,这是因为由于一方面吸湿性的活性成分和另一方面的薄膜发生内部作用,会使薄膜脱水。薄膜因此变得易于损坏,即,无法长期保存。灭草松的二乙醇胺盐不能被充分干燥,因而无法得到固体产物(熔点 $<20^{\circ}\text{C}$)。

本发明的一个目的是提供一种灭草松活性成分的非吸湿性的固体制剂,该制剂具有长的贮存期。

我们发现上述目的可通过本文开始陈述的盐、上述盐的固体制剂、上述盐的制备方法、含有上述盐的药剂,特别是粉剂、颗粒剂和水溶或水分散性箔袋和应用其防治有害植物生长的用途来达到。

对于本发明的目的,可将术语“非吸湿性”理解为,在 20°C 和相对湿度50%的均衡湿空气中,I盐仍保持自由流动状态而不絮凝并能计量。而且,I盐不使水溶膜脱水,即,箔袋仍保持柔韧性即使长期贮藏也很稳定。

3-异丙基-2,1,3-苯并噻二嗪-4-酮 2,2-二氧化物的制

备是上述引用的文献中已知的。

通过在 3-异丙基-2,1,3-苯并噻二嗪-4-酮 2,2-二氧化物(II)的水溶液中用镁化合物处理或提取,然后用常规的方法分离和干燥固体可获得所述镁盐。

反应温度对盐的形成并不重要,它仅对使用的起始物的溶解度有影响,并用此影响反应浓度。因此,盐的形成可在 0℃至溶液的沸点下进行。

通常使用的镁化合物是氢氧化物、氧化物、碳酸盐和碳酸氢盐。

基于化合物(II),通常使用等摩尔量的上述镁化合物。为使反应完全,使用过量的无机化合物是较好的。由于所获得的含盐废水的有害污染,上述过量将保持在很小的水平。因此,过量通常不超过 10mol%。

可在水溶液中将化合物 II 与上述盐直接反应,或将化合物 II 从有机溶液中提取到含镁盐的水相中。

还可以使化合物 II 的铵盐或碱金属盐的水溶液或有机溶液与镁盐反应。

采用常规的结晶方法和/或常规的干燥化合物 I 水溶液的方法可分离出固体盐。例如流动床干燥、喷雾干燥或减压干燥。

为了制备颗粒剂,采用流动床进行干燥的方法或将通过喷雾干燥或减压下干燥而制备的化合物 I 粉末凝聚是较好的。

由此获得的颗粒通常由 20 至 100% 的镁盐 I 组成。上述颗粒的粒径通常为 200 至 3000 μm 。颗粒中只有少量的粉尘组分。在 30g 样品中粉尘的含量小于 20mg(CI-PAC MT171:颗粒剂的粉尘含量),以确保对使用者的高度安全性。上述颗粒状的堆积密度为

400—800g/l。

还可将结晶状、粉末状或颗粒的 3—异丙基—2,1,3—苯并噻二嗪—4—酮 2,2—二氧化物的镁盐装入水溶性或水分散性的箔袋中,由此保证使用者的安全使用,并避免使用后包装品的污染。

装填的箔袋中通常含有 0.1 至 10kg、优选 0.5 至 5kg 的活性成分(I)。通常用活性成分、活性成分的制剂或活性的混合物将箔袋填满。可是,也可以在箔袋中空出较大的体积,以便加入添加剂和/或其它活性成分。箔袋在常规温度和湿度下为固体并具有柔韧性,它的至少一个边熔接在一起。膜的厚度为 20 至 100、优选 30 至 60 微米。聚合物膜的含水量最多为 20%。

上述的箔袋是已公开了的,例如,在 EP—A449773 或 EP—A493 553 中已有描述。用于箔袋生产的聚合物例如为,

- 聚乙烯醇聚合物、优选聚乙烯醇与多元醇的聚合物,
- 聚乙烯醇聚合物、优选聚乙烯醇与多元醇的聚合物,
- 甲基纤维素,
- 环氧乙烷共聚物,
- 乙烯基吡咯烷酮或乙酸乙烯酯的聚合物,
- 明胶、羧甲基纤维素、右旋糖、羟乙基纤维素,或
- 甲基纤维素与多元醇,如乙二醇、丙二醇、甘油和山梨醇等的组合物。

为了保护箔袋,较好的是将它们放在较大的容器或小包中。适合的包装材料是便宜的材料,如塑料、纸、纸板或铝箔。从环保的角度来讲上述包装材料是安全和易于处理的,这是因为它们不与保护作物的活性成分接触。还可重复使用上述包装,这样可进一步的

降低原材料的需求并可减少环境污染。

上述制备的颗粒剂或装填的箔袋中,除盐 I 外,还可含有常规的添加剂,例如表面活性剂、填料或其它保护作物的活性成分。

适合的表面活性剂为芳族磺酸,(例如木质素磺酸、苯酚磺酸、萘磺酸和二丁基萘磺酸)和脂肪酸的碱金属、碱土金属和铵盐,烷基磺酸盐和烷基芳基磺酸盐,烷基硫酸盐,十二烷基醚硫酸盐和脂肪醇硫酸盐,以及硫酸化十六烷、十七烷和十八烷醇或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,聚氧乙烯辛基苯酚醚,乙氧基化的异辛基一、辛基一或壬基酚,烷基酚聚乙二醇醚或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/环氧乙烷缩合物,乙氧基化的蓖麻油,聚氧乙烯烷基醚或聚氧丙烯、十二烷醇聚乙二醇醚乙酸酯,山梨醇酯,木质素亚硫酸废液或甲基纤维素。

使用的填料或固体载体例如为:矿物土,如硅胶、硅石、硅酸盐、滑石、高岭土、石灰石、石灰、白垩、红玄武土、黄土、粘土、白云石、硅藻土、硫酸钙、硫酸镁或氧化镁;磨碎的塑料和肥料,如硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵、尿素;和植物产品,如谷粉、树皮粉、木粉和坚果壳粉、纤维素粉;和其它固体载体。

制剂中通常含有按重量计 20 至 100%、优选 50 至 100% 的盐 I。使用的镁盐 I 的纯度为 90 至 100%,优选 95 至 100%(根据 NMR/HPLC/GC 色谱测定)。

使用者可将上述颗粒剂或装有益 I 的水溶性或水分散性的箔袋制备成水溶液,然后按照使用灭草松或相应的混合物防治有害植物的常规方法使用。

可按常规方法在芽前或芽后施用上述所得的水溶液。在芽后施用,如果某些作物对活性成分敏感,可以借助喷雾器施用除草剂,在使敏感作物的叶子尽可能不湿润的同时,使活性成分接触到下面生长的有害植物的叶片或到达未覆盖的土壤表面(芽后直接施用,避开作物)。

根据防治的目的、季节、靶标植物和植物的生长期等因素,活性成分的施用量为 0.001 至 5.0、优选 0.01 至 1.0kg/ha 的盐 I。

化学实施例:

1. 灭草松镁盐的制备

1. a. 搅拌下,将 2.9 份氢氧化镁加入在 216 份 1,2-二氯乙烷和 300 份水中的 24 份灭草松混合物中,并在 60℃下搅拌约 5 小时后得到清澈的水相。相分离后,在 50—60℃下减压将水相蒸发至干。得到 30.1 份的灭草松镁。

1. b. 与实施例 1. a. 的实验相似,但用 2.02 份氧化镁代替氢氧化镁。

1. c. 搅拌下将 2.9 份的氢氧化镁加入到 24 份灭草松(II)和 300 份水的悬浮液中,并在 50℃下搅拌 2 小时。在 50—60℃将水相减压蒸发至干。得到 30 份灭草松镁。

2. 固体制剂实施例

2. a. 使用灭草松镁制备颗粒剂

在流动床喷雾造料机上将 40%浓度的灭草松镁的水溶液干燥,干燥气流的温度为 120℃。将灭草松镁的溶液喷雾到流动床上,通过附聚作用形成颗粒剂的颗粒并干燥。这种颗粒剂由 82%的灭草松镁组成且含水量为 18%。平均粒径为 0.5mm。该颗粒剂无粉

尘分并能迅速溶于水。它们是非吸湿性的并能保持自由流动,可以潮湿空气中计量。

2. b. 含有 75% 灭草松镁的粉剂的制备

搅拌下,将 6 份的木质素磺酸钠溶于 30 份灭草松镁的 70 份水溶液中。在喷雾塔上将溶液喷雾干燥,干燥气流的温度是 160℃。得到含有 75% 灭草松镁的粉剂。

3. 水溶箔袋的制备

3. a. 将 430g 灭草松镁装入水溶 KB 膜(Aicello 化学有限公司, 日本)中,并将膜封紧。

晨 10℃ 下将 75l 水加入喷雾器中,并用泵使之循环。

将已装料的箔袋放入喷雾器中。水温 14℃,2 分钟后,本产品和薄膜全部溶解。

4. 物理性能

4. a. 盐非吸湿性的研究

在 50℃,减压条件下分别将 1g 的物质干燥 48 小时。将干燥样品贮藏在相对湿度 55% 和 65% 以及 20℃ 下,到达平衡状态后测定样品的增重。对样品的流动性能及其外观也作评价。在到达平衡状态之前,物质从空气中吸收大量的水是关键问题。这会导致物质结块,实验结果示于下表中。

盐的类型	相对湿度	增重的重量%	贮藏后的性质
钠盐	55%	12.6%	多团块, 结片
钾盐	55%	6.7%	多团块, 结片
钙盐	55%	12.0%	多团块, 结片
镁盐	55%	2.6%	结晶, 自由流动
	65%	2.9%	结晶, 自由流动

4. b. 在箔袋中盐的性能的研究

分别将颗粒剂形式的 10g 物质包封在箔袋中。然后在不同温度下将装填的箔袋(膜: *Monosol* 8030, 制造者: *Chris Craft Inc.*, USA)贮藏四周, 贮藏时水蒸气不能通过外包装。薄膜的稳定性用机械应力下薄膜的柔韧性来表示。灭草松盐吸水后, 就会使薄膜释放出相应量的水并变脆。例如, 在密闭容器中, 在灭草松钠的存在下, *Monosol* 8030 薄膜会失去薄膜中存在的大量的残留水分。在室温下, 这种失水作用到达平衡状态时, 含水量从最初值的 14% 降至 6%。结果薄膜变脆, 在机械力, 如运输、碰撞和负载的作用下袋子裂开。下表归纳了样品的试验结果。

盐的类型	温度	箔袋的性质
钠盐	20°C	变脆, 易毁坏
	30°C	变脆, 易毁坏
镁盐	20°C	柔韧, 稳定
	30°C	柔韧, 稳定

应用实施例(除草活性)

通过温室试验说明盐 I 的除草作用:

使用塑料花盆作为培养容器, 盆中含有用大约 3.0% 重量的腐殖土作为基质的壤土。根据不同品种, 分别播种供试验植物的种子。

在芽前处理中, 在播种后直接将分布在水中的活性成分通过

喷嘴均匀地喷布。将容器略微浇湿以促进发芽和生长,并用透明塑料布覆盖,直到植物开始生长。只要未受到活性成分的不利影响,这种覆盖能保证供试验植物更均匀的发芽。

对于芽后处理试验,根据植物的生长状态,培养植物至株高 3 至 15cm,然后用分散在水中的活性成分处理。既可在供试验容器中播种和培养供试验植物,然后在其中进行处理;也可分别播种,在用活性成分的制剂处理前几天将幼苗移植到供试验容器中。

芽后处理的施用剂量为 0.5kg/ha 的活性成分(a. i.)。

根据植物品种,将其在 10 至 25℃下保温。试验期持续 2 至 4 周。在试验期内,细心管理植物并评价它们对各个处理的反应。

评价的标准为 0 至 100。100 意为无植物萌发或者至少植物的地上部分被完全消灭,0 意为无损害或正常生长。

在上述温室实验中使用的植物包括下述品种:

代号	学名	植物名
ABUTH	<i>Abutilon theophrasti</i>	麻
AMARE	<i>Amaranthus retroflexus</i>	反枝苋
CHEAL	<i>Chenopodium album</i>	藜
GALAP	<i>Galium aparine</i>	猪殃殃
IPOSS	<i>Ipomoea</i> ssp.	牵牛
POLPE	<i>Polygonum persicaria</i>	春蓼
SINAL	<i>Sinapis alba</i>	白芥
SOLNI	<i>Solanum nigrum</i>	龙葵
STEME	<i>Stellaria media</i>	繁缕
VERSS	<i>Veronica</i> ssp.	婆婆纳

下表表示了与已知的 3-异丙基-2,1,3-苯并噻二嗪-4-酮 2,2-二氧化物的钠盐(使用相同的制剂)比较,镁盐(I)的生物活性。

除草活性		
	钠盐	镁盐
ABUTH	100	100
AMARE	55	20
CHEAL	100	100
GALAP	85	85
IPOSS	60	75
POLPE	100	100
SINAL	100	100
SOLNI	100	100
STEME	100	100
VERSS	20	10