



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1832681 B

(45) 授权公告日 2010.05.12

(21) 申请号 200480022440.1

(22) 申请日 2004.08.06

(30) 优先权数据

0318448.8 2003.08.06 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.02.05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2004/003424 2004.08.06

(87) PCT申请的公布数据

W02005/013692 EN 2005.02.17

(73) 专利权人 辛甄塔有限公司

地址 英国萨里郡

(72) 发明人 G·A·贝尔 G·拉姆塞

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘健 王景朝

(51) Int. Cl.

A01N 25/02 (2006.01)

A01N 25/04 (2006.01)

A01N 25/30 (2006.01)

A01N 35/10 (2006.01)

A01N 47/30 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)

(56) 对比文件

IE 54464 B, 1989.10.25, 说明书第4页第5段、第7段至第5页第1段、第5页最后1段、第7

页1-3段、第9页2-第10页第1段, 实施例2-7, 权利要求1-5.

IE 54464 B, 1989.10.25, 说明书第4页第5段、第7段至第5页第1段、第5页最后1段、第7页1-3段、第9页2-第10页第1段, 实施例2-7, 权利要求1-5.

CN 1376032 A, 2002.10.23, 说明书第31页第2-4段.

W0 9837760 A, 1998.09.03, 说明书第1页26行-第2页8行, 第2页26-第3页第2行, 第9页1-24行.

GB 1453443 A, 1976.10.20, 第1页第1栏10-43行, 第2栏67-88行, 实施例1, 2.

GB 1483186 A, 1977.08.17, 说明书第1页第1栏9-16行, 29-第2栏54行, 第2页第1栏1-18行, 42-55行, 实施例1-3.

W0 9832821 A, 1998.07.30, 说明书第2页第1段, 第8页第3段至第9页第1行, 第14页第5段.

W0 9405751 A, 1994.03.17, 说明书第3页第2-11行, 第4页1-8行, 第6页28-33行.

EP 1023832 A, 2000.08.02, 第3页1-3行, 第5页27-28行.

审查员 余博

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

包含助剂和水溶助长剂的农用化学品浓缩物

(57) 摘要

本发明公开了一种具有连续含水单相的农用化学品浓缩物, 其中所述连续相还包含油基助剂和能将所述助剂溶于所述连续相的水溶助长剂, 制备上述浓缩物的方法和利用上述浓缩物的方法。

1. 一种具有连续含水相的农用化学品浓缩物,其特征在于所述连续相还包含油基助剂和能够将所述助剂溶于所述连续相的水溶助长剂;其中:

所述农用化学品是除草剂、杀菌剂或杀虫剂;

所述油基助剂的浓度大于或等于所述农用化学品浓缩物重量的 10%;

所述的油基助剂选自籽油、甲基化籽油、脂肪酸和脂肪胺的甘油三酯、脂肪酸和脂肪胺的甲酯、可以是直链、支链或其混合物的矿物油、芳香油、脂肪醇、脂肪酸、脂肪胺、脂族醇、脂族胺、脂族酯、脂族羧酸、脂族酮、脂族醛、脂族酰胺、脂族羧酸、芳族醇和酚、芳族酮、芳族醛、芳族胺或苯胺或酰替苯胺、芳族酰胺、天然产物如萜烯、倍半萜烯和二萜烯,烷基、芳基或烷基芳基磷酸盐和膦酸盐,上述油的卤代变体,平均乙氧基化度小于 4 的上述醇、胺和酸的乙氧基化变体,硅油,和合成或天然脂肪酸、醇和胺的长链乙氧基化变体;和

所述水溶助长剂选自阴离子苯甲酸盐、阴离子苯磺酸盐、阴离子磷酸盐和膦酸盐、阴离子苯磷酸盐、烷基芳基磷酸盐和膦酸盐、中性酚、脂族二醇硫酸酯、脂环族胆汁盐、脂族羧酸盐、芳族羧酸盐、萘磺酸盐、烷基萘磺酸盐、聚合萘磺酸盐和其共聚物、烷基芳基磺酸盐和羧酸盐及其聚合物和共聚物、萘和烷基萘磷酸盐和膦酸盐及其聚合物和共聚物、二醇和二醇醚及氨基酸脯氨酸。

2. 权利要求 1 所要求的农用化学品浓缩物,其含有分散在连续相中的第二相。

3. 权利要求 2 所要求的农用化学品浓缩物,其中所述第二相是固体。

4. 权利要求 1 所要求的农用化学品浓缩物,包含溶于连续相中的农用化学品。

5. 权利要求 3 所要求的农用化学品浓缩物,其中所述第二相包含农用化学品,其该农用化学品是除草剂、杀菌剂或杀虫剂。

6. 一种制备权利要求 1 的农用化学品浓缩物的方法,其中首先制备所述连续相,然后在所述连续相中进行任意后续处理。

7. 一种制备权利要求 3 的农用化学品浓缩物的方法,其包括在油基助剂和水溶助长剂的存在下和任选的一种分散剂体系存在下,于水中研磨所述固体。

8. 一种使用权利要求 1 的农用化学品浓缩物的方法,其中在喷雾桶中用水稀释所述浓缩物。

包含助剂和水溶助长剂的农用化学品浓缩物

[0001] 本发明涉及一种制剂,特别是水基制剂浓缩物如水基农用化学品制剂浓缩物,涉及上述制剂的制备方法并涉及上述制剂的应用方法。

[0002] 农用化学品制剂浓缩物通常是作为水基组合物销售。制剂浓缩物需要在诸如通过喷雾等的应用前稀释。水基制剂浓缩物因下列原因而受到人们欢迎:可避免或减少溶剂[在乳油(EC)等制型中使用]需求、具有良好的操作性、不易燃、通常是低毒的、低的植物毒性、具有廉价的原材料、低制造成本和低刺激性气味。

[0003] 已知水基组合物可选自许多制型,包括水溶性浓缩物(SL)、乳油(水包油型(EW)和油包水型(EO))、微乳剂(ME)、悬浮剂(SC)和胶囊悬浮剂(CS)。在任何情况下所选剂型取决于特定的预期目的和组合物组分的物理、化学和生物特性。

[0004] 可通过将化合物如农用化学品溶解在水中制备水溶性浓缩物(SL)。上述溶液可含有表面活性剂(例如,为提高水稀释度或避免在喷雾桶中结晶)。

[0005] 可通过将化合物如农用化学品溶解在有机溶剂(任选含一种或多种润湿剂、一种或多种乳化剂或所述试剂的混合物)中制备水包油型乳剂(EW)。农用化学品EW的制备包括首先获得液体(如果农用化学品在室温下不是液体,可使其在合理的温度下熔化,该熔化温度通常低于70℃)或溶液(通过将农用化学品溶解在合适的溶剂中)中的农用化学品,然后在高速剪切下将所得液体或溶液在含一种或多种表面活性剂[SFA]的水中乳化以制备乳油。用于EW的合适溶剂包括植物油、氯代烃(例如氯苯)、芳烃溶剂(例如烷基苯或烷基萘)和其它在水中溶解度低的合适有机溶剂。可用与EW类似的方法制备油包水型乳油(EO),而且如果需要很高的油含量或组分本身的性质需要,则EO比EW更适合;EO制剂是两相的并在向喷雾桶中加入水时发生相转换。

[0006] 表面活性剂是能够通过降低界面张力改变界面(例如液/固、液/气或液/液界面)性质并因此导致其它性质(例如分散性、乳化性和润湿性)改变的化学品。

[0007] 微乳剂(ME)可如下制备:使水与一种或多种溶剂及一种或多种表面活性剂的混合物混合,从而得到自发产生的热力学稳定的液体制剂。为制备农用化学品微乳剂,首先使农用化学品溶解于水或溶剂/表面活性剂的混合物中。用于微乳剂的合适溶剂包括用于EWs的上述溶剂。微乳剂可以是水包油或油包水体系(可通过测量电导率确定以何种体系存在)且适用于在同一剂型中混合水溶性和油溶性农用化学品。微乳剂适合用水稀释,其稀释后或者仍然为微乳剂或者成为常规的水包油型乳油。

[0008] 悬浮剂(SC)可包含粉碎的不溶性固体微粒的水性或非水性悬浮液。农用化学品悬浮剂可如下制备:在合适的介质中任选与一种或多种分散剂一起球磨或珠磨固体农用化学品,从而得到农用化学品细微颗粒的悬浮液。在该组合物中可含有一种或多种润湿剂而且可以含有悬浮剂以降低颗粒沉淀的速率。或者,将农用化学品干磨并加入含上述试剂的水以制备所需的最终产物。

[0009] 除另外得到油滴的水分散液的聚合阶段外,可用与制备EW制剂类似的方法制备胶囊悬浮剂(CS),其中每个油滴被聚合物壳囊封并含有农用化学品和任选的载体或稀释剂。聚合物壳可通过界面缩聚反应或通过凝聚方法制备。该农用化学品组合物可控制农用

化学品的释放、减少操作者对农用化学品的暴露或可将它们用于种子处理。

[0010] 某些组合物含有一种农用化学品与一种或多种其它农用化学品或其它添加剂的混合物。某些混合物包含物理、化学或生物性质差别很大从而在同一常规剂型中不易于混合的农用化学品或添加剂。在上述情况下可制备其它剂型。例如,当一种农用化学品为水不溶性固体而另一种农用化学品为水不溶性液体时,可通过分散固体农用化学品作悬浮剂(利用与 SC 类似的方法制备)而分散液体农用化学品作乳油(利用与 EW 类似的方法制备)在同一连续水相中分散各种农用化学品。该所得组合物为悬乳剂(SE)。

[0011] 术语“农用化学品”包括除草剂、杀菌剂和杀虫剂。

[0012] 分散剂通常用于保持固体或液体的分散而助剂通常用于提高农用化学品的生物性能(活性)。助剂可从简单的表面活性剂至油的多组分混合物复杂变化。上述助剂可以是与农用化学品制剂分开加入农用喷雾桶中的“桶混”助剂体系,当更方便的是提供将全部所需分散剂和助剂直接加入到(“内建”)制剂浓缩物中的制剂,例如 SC、EW、SE、SL、CS 或 ME。这可以确保农场主使用正确的助剂以及控制助剂与农用化学品的比例。油基助剂特别适用于提高农用化学品的生物性能,但其本身很难以令人满意的高浓度配制到水性浓缩物中。在本文中,术语“油基助剂”意指基本不溶于农用化学品浓缩物的水性连续相的液体助剂或助剂混合物。

[0013] 虽然 SC、EW、SE、SL、CS 或 ME 制剂浓缩物可以用表面活性剂和油的混合物配制,但这样常常会导致相容性问题出现,特别是由于浓缩物需具有长期的物理稳定性而且在工业应用过程中会遇到极端温度状况。稳定性问题包括絮凝、异质絮凝(heteroflocculation)、分散固体的晶体生长、分散液体的乳油化、助剂/表面活性剂体系的乳油化、相分离和化学分解。

[0014] 加拿大专利 1186217 公开了任选在低浓度功能助剂的存在下,利用水溶助长剂将液体农用化学品溶于水。

[0015] 因此需要提供一种物理稳定的农业化学浓缩物,无论该浓缩物为含高浓度提高生物性能的油基助剂的“桶混”制剂还是“内建”制剂。本发明通过使用水溶助长剂满足了该要求。

[0016] 在本发明的上下文中,农用化学品浓缩物无需含有农用化学品化合物;该农用化学品浓缩物可仅仅为用于与另一含农用化学品化合物的农用化学品浓缩物“桶混”的助剂体系。

[0017] 根据本发明,本文提供了具有连续含水单相的农用化学品浓缩物,其特征在于所述连续相还含有油基助剂和能够将所述助剂溶于所述连续相的水溶助长剂。

[0018] 另一方面,本发明提供了包含油基助剂和能够将所述助剂溶于水相的水溶助长剂的水性农用化学品悬浮剂。

[0019] 水溶助长剂是一类在高浓度下提高非极性化合物(油)在水中的溶解度的物质。文献中对水溶助长剂的性质存在一些不一致的论述;为本发明目的,将水溶助长剂看作是高度水溶和两性的物质且其在低于 50wt% 的浓度下单独存在于水中时不会形成胶束。水溶助长剂对油的增溶作用的特征在于:与常规胶束催化剂的增溶作用相比,需要较高浓度的水溶助长剂和溶解更大量的油。在本发明中可使用的水溶助长剂的实例包括阴离子苯甲酸盐、阴离子苯磺酸盐、阴离子磷酸盐和膦酸盐、阴离子苯磷酸盐、烷基芳基磷酸盐和膦酸盐、

中性酚如儿茶酚和雷琐酚、脂族二醇硫酸酯、脂环族胆汁盐、脂族羧酸盐、芳族羧酸盐、萘磺酸盐、烷基萘磺酸盐、聚合萘磺酸盐和其共聚物、烷基芳基磺酸盐和羧酸盐及其聚合物和共聚物、萘和烷基萘磷酸盐和膦酸盐及其聚合物和共聚物、二醇和二醇醚及氨基酸脯氨酸。通常,特定的水溶助长剂会溶解特定类型的油或油混合物。通过简单的试管试验能够对可能的水溶助长剂/油混合物进行简单快速的评价;水溶性混合物形成肉眼能够检测到的单相。

[0020] 在本文中适合与上述水溶助长剂结合使用的油基农用化学品助剂的实例可述及如下:籽油、甲基化籽油、脂肪酸和脂肪胺的甘油三酯、脂肪酸和脂肪胺的甲酯、可以是直链、支链或其混合物的矿物油、芳香油、脂肪醇、脂肪酸、脂肪胺、脂族醇、脂族胺、脂族酯、脂族羧酸、脂族酮、脂族醛、脂族酰胺、脂族羧酸、芳族醇和酚、芳族酮、芳族醛、芳族胺或苯胺或酰替苯胺、芳族酰胺、天然产物如萜烯、倍半萜烯和二萜烯、烷基、芳基或烷基芳基磷酸盐和膦酸盐。还包括上述油的卤代变体。类似地,如果乙氧基化度不是太大,例如平均乙氧基化度小于4,则所述醇、胺和酸的乙氧基化变体也是适合的。Brij92[Brij是商标]、平均2mol乙氧基化物的乙氧基化油醇是合适的乙氧基化脂肪醇,而Ethomeen[ETHOMEEN是商标]是短链乙氧基化脂肪胺的实例。硅油也是适合的。还可以使用油混合物,例如作为油和短链乙氧基化物的专卖混合物Turbocharge(Turbocharge是Syngenta有限公司的商标)。其它商购的油和短链乙氧基化物的混合物包括Merge、Dash、BreakThru464和Agridex(上述均为商标)。商品Agra190[AGRAL是商标]是乙氧基化壬基苯酚的混合物。

[0021] 另一组油助剂包括合成或天然脂肪酸、醇和胺的长链乙氧基化变体。上述助剂是不常用的,这是由于它们在水中高浓度时会形成粘稠的六方或立方相。可以利用水溶助长剂来避免上述现象发生,从而在本发明的农用化学品浓缩物中得到高的浓度。在本文中用于提高农用化学品生物性能的水溶助长剂与油基助剂的优选组合的实例可述及如下:

[0022] (a) 苯磺酸盐水溶助长剂如异丙基苯磺酸铵和二甲苯磺酸铵与脂肪醇、脂肪酸或脂肪胺及其简单衍生物如甲酯和衍生自植物萜烯的助剂油的组合。

[0023] (b) 阴离子烷基芳基羧酸盐水溶助长剂如5(6)-羧基-4-己基-2-环己烯-1辛酸钠(以商品名WESTVACCO H240购得)与脂肪醇、脂肪酸或脂肪胺及其简单衍生物如甲酯和短链乙氧基化物的组合,特别是在上述材料还与直链或支链矿物油混合时。

[0024] (c) 酚型水溶助长剂如水杨酸钠与合成或天然脂肪酸、醇和胺的长链乙氧基化变体的组合。

[0025] 作为上述类型(a)的组合的优选实例,本文可述及水溶助长剂异丙基苯磺酸铵与油醇或植物萜烯叶绿醇或植物萜烯香叶醇的组合以及二甲苯磺酸铵与植物萜烯香叶醇的组合。作为上述类型(b)的优选组合,本文可述及水溶助长剂5(6)-羧基-4-己基-2-环己烯-1辛酸与油醇或商购助剂Turbocharge的组合。作为上述类型(c)的优选组合,本文可述及水溶助长剂水杨酸钠与ETHOMEEN T25[乙氧基化牛脂胺;ETHOMEEN是商标]的组合。我们现已发现,对于无意伤害目标作物的农用化学品如选择性除草剂、杀虫剂和杀真菌剂来说,油基助剂与水溶助长剂的内建组合在对目标作物施加相同生物活性的同时通常比常规桶混助剂体系具有更低的植物毒性。该水溶助长剂体系还可提供生物优势,这是由于本发明的农用化学品浓缩物尽管使用更少量的油基助剂,但可以施加与常规制剂浓缩物相同的生物活性。

[0026] 因此,在本发明的另一方面中,本文提供了利用本发明的农用化学品浓缩物来提供低的植物毒性。

[0027] 人们认为水溶助长剂使油基助剂溶于水性介质中,其中农用化学品任选分散在本发明的浓缩物中。水性介质无需是物理意义上的真实溶液,但对内眼和在显微镜下会呈现单相并且会如此保存相当长的时间,而且在许多情况下基本上是无期限的。本发明水溶助长剂增溶体系的另一优点不仅在于可以结合较高量的油基助剂,而且在于所得组合物具有较低的粘度。可将该组合物无需费力地从容器中倒出而且不会在容器中留下过量的残留。该组合物在喷雾桶中易于稀释且剩余在空桶中的任何残留物可以简易地涮洗掉。本发明的组合物是在室温下粘度小于 1000cP 的一般牛顿流体。

[0028] 本发明并不主要依赖于制剂浓缩物中的农用化学品的性质。本领域技术人员非常明白适用于特定剂型的特定农用化学品的标准。在本文中适用于浓缩物制剂的除草剂实例可述及如下:甲基磺草酮、氟磺胺草醚、膦草酮、草萘胺、虫螨脬、敌稗、二甲嘧菌胺、氯硝胺、四氯硝基苯、甲基立枯磷、麦草伏 M、2,4-滴、2 甲 4 氯、2 甲 4 氯丙酸、炔草酯、炔草酯-炔丙基、氰氟草酯、禾草灵、吡氟氯禾灵、精喹禾灵、吡啶-3-基乙酸、1-萘基乙酸、异噁草胺、丙戊草胺、敌草索、苯菌灵、呋草黄、麦草畏、敌草腈、草除灵、唑菌酮、氟啶虫脒、伏虫隆、甜菜宁、乙草胺、甲草胺、异丙甲草胺、丙草胺、噻醚草胺、枯杀达、丁氧环酮、烯草酮、cycloxdim、稀禾定、酞肟草 (tepraloxym)、胺硝草、地乐硝酚、治草醚、乙氧氟草醚、三氟羧草醚、乙羧氟草醚、溴苯腈、碘苯腈、咪草酯、灭草烟、灭草啞、咪草烟、imazapic、咪草啞酸、氟噁唑酮、酰亚胺苯氧乙酸戊酯、毒莠定、amodosulfuron、chlorsulfuron、烟嘧磺隆、玉嘧磺隆、醚苯磺隆、野麦畏、克草猛、苄草丹、草达灭、阿特拉津、西玛津、草净津、莠灭净、扑草净、特丁津、去草净、磺草酮、异丙隆、利谷隆、非草隆、绿麦隆和甲氧隆。

[0029] 在本文中适用于浓缩物制剂的杀真菌剂实例可述及如下:腈嘧菌酯、trifloxystrobin、亚胺菌、噁唑酮菌、叉胺苯酰胺、picoxystrobin、环丙嘧啶、多菌灵、涕必灵、烯酰吗啉、烯菌酮、异丙定、二硫代氨基甲酸酯、烯菌灵、咪鲜胺、噻唑菌酮、氧唑菌、粉唑醇、戊环唑、双苯三唑醇、康菌唑、环唑醇、噁醚唑、己唑醇、多效唑、丙环唑、戊唑醇、三唑酮、灭菌唑、丁苯吗啉、克啉菌、苯锈啞、代森锰锌、代森联、百菌清、福美双、福美锌、敌菌丹、克菌丹、灭菌丹、氟啶胺、氟酰胺、萎莠灵、甲霜灵、乙嘧酚磺酸酯、乙嘧酚、dimoxystrobin、fluoxastrobin、orysastrobin、叉胺苯酰胺和 prothioconazole。

[0030] 在本文中适用于浓缩物制剂的杀虫剂实例可述及如下:噻虫啉、吡虫啉、吡虫清、噻虫胺、呋虫胺、硝胺烯啶、锐劲特、阿维菌素、埃玛菌素、噁虫威、西维因、双氧威、异丙威、抗蚜威、残杀威、灭杀威、黄草灵、氯苯胺灵、硫丹、七氯、双苯酰肼、杀虫磺、乙霉威、甲基虫螨磷、涕灭威、灭多虫、cyprmethrin、生物烯丙菊酯、溴氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、氯氟氰菊酯、氟氯氰菊酯、氰戊菊酯、咪炔菊酯、氯菊酯、溴氟醚菊酯和七氟菊酯。

[0031] 上述列举决不是为穷举目的,本领域技术人员会想到其它的实例。

[0032] 本发明的农用化学品还可以结合一种或多种表面活性剂或分散剂以帮助农用化学品分散于水性介质中(分散剂体系)。该分散剂体系通常对提高农用化学品的生物性能没有帮助,其存在主要是为了帮助农用化学品保持分散状态。相反,油基助剂通常不会直接帮助农用化学品保持分散状态。许多适用于形成分散剂体系的单个分散剂或其混合物对本领域技术人员来说是已知的并且可以在很大的范围内选择。可用于形成分散剂体系的一般

分散剂包括环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物、芳基和烷基芳基磺酸盐与甲醛的共聚物如萘磺酸盐甲醛共聚物、丙烯酸与二异丁烯或环氧乙烷或苯乙烯或乙烯基吡咯烷酮的共聚物盐、苯乙烯磺酸盐与环氧乙烷或二异丁烯或乙烯基吡咯烷酮或环氧丙烷的共聚物盐、其中苯酚被乙氧基化并任选磺酸化或磷酸化的三苯乙基苯酚型分散剂、乙氧基化烷基苯酚、聚乙烯醇和取代的或硫酸化的聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮和其共聚物。

[0033] 农用化学品在浓缩物中的浓度按重量计通常为 5-60%，优选约 10-35%。水溶助长剂在浓缩物中的合适浓度按重量计为 5-50%，优选约 15-30%。油基助剂在浓缩物中的合适浓度按重量计大于或等于 10%，优选 10-60%，更优选 10-40%。分散剂体系在浓缩物中的浓度按重量计通常为 0-40%，优选约 0-20%。分散剂体系可包括分散剂的混合物。分散剂混合物的一般实例包括环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物，例如浓度为 0-20%，例如 1-8% w/w 的 Atlox4894 或 Atlox4896 [ATLOX 是商标] 与浓度为 0-20%，例如 1-9% w/w 的另一分散剂 Atlox10/5 或 Brij96 的组合。

[0034] 油基助剂与水溶助长剂的合适比例为 1 : 10 至 10 : 1，如 1 : 3 至 3 : 1。

[0035] 另一方面，本发明提供了如上所述含有分散在连续单相中的第二相的农用化学品浓缩物。一方面，第二相是固体 [这方面包括本发明的 SC 制剂]。另一方面，第二相包含与水不混溶的液体 [这方面包括本发明的 EW 制剂]。方便的是，第二相是微胶囊的 [这方面包括本发明的 CS 制剂]。或者，第二相可以是微乳剂 [这方面包括本发明的 ME 制剂]。

[0036] 另一方面，本发明提供了如上所述含第三相的农用化学品浓缩物，所述第三相包含分散在连续单相中的与水不混溶液体 [这方面包括本发明的 SE 制剂]。

[0037] 另一方面，本发明提供了包含溶于连续相中的农用化学品的农用化学品浓缩物。

[0038] 另一方面，本发明提供了其中第二相包含农用化学品的农用化学品浓缩物。

[0039] 另一方面，本发明提供了如上所述其中第二相包含农用化学品或第三相包含农用化学品或上述两相包含相同或不同的农用化学品的农用化学品浓缩物。

[0040] 另一方面，本发明提供了如上所述分散在连续油相中的农用化学品浓缩物 [这方面包括本发明的 EO 制剂]。

[0041] 本发明的制剂浓缩物可通过常规技术制备。但准确地说，在加工过程的早期难以通过常规技术引入油基助剂，这主要是由于与粘度相关的问题。由于水溶助长剂与油基助剂的使用减少了上述粘度问题，因此现已发现可以首先制备本发明的连续相，然后在所述连续相中进行任意的后续处理。这样就能够制备高浓度产物、提高生产速率、减少生产设备并因此降低总生产成本。

[0042] 因此，根据本发明的另一方面，本文提供了本发明农用化学品浓缩物的制备方法，其中首先制备连续相，然后在所述连续相中进行任意的后续处理。

[0043] 可利用常规技术制备悬浮剂。一般在工厂生产中，将固体除草剂在水中研磨至所需的颗粒尺寸。颗粒尺寸通常为 0.5 至 15 微米，例如 1 至 5 微米体积平均直径。通常在研磨前加入分散剂体系，因此在研磨过程中存在分散剂。水溶助长剂和油基助剂的加入时期并不关键。通常可在研磨前、中或后方便地向水中加入水溶助长剂和油。

[0044] 根据本发明的另一方面，本文提供了悬浮剂的制备方法，该方法包括任选在分散剂体系的存在下在水中研磨固体浓缩物，其特征在于在组合物中加入用于农用化学品的水溶助长剂和油基助剂。

[0045] 通过下述非限制性实施例来说明本发明,其中除非另外说明,所有份数和百分数均是按重量计的。尽管多数实施例涉及水性农用化学品悬浮剂,但可以容易地将它们改变为其它剂型。

[0046] 实施例中所用产物的组成如下所示:

[0047] Morwet D425- 商购的阴离子萘磺酸盐甲醛缩聚物, Crompton 公司销售。

[0048] Synperonic 10/5- 商购的表面活性剂, 包含具有 5mol 环氧乙烷的短链支链醇, Uniqema 有限公司销售。

[0049] Atlox 4896- 乙烯和环氧丙烯的缩聚物, Uniqema 有限公司销售。

[0050] Atlox 4913- 环氧乙烯和甲基丙烯酸甲酯的缩聚物, Uniqema 有限公司销售。

[0051] Atlox 4894- 乙烯和环氧丙烯的缩聚物, Uniqema 有限公司销售。

[0052] Brij 96- 与平均 10mol 环氧乙烷缩合的脂肪醇, Uniqema 有限公司销售。

[0053] Eltesol AC 60- 异丙基苯磺酸铵, Albright 和 Wilson 有限公司提供。

[0054] 实施例 1

[0055] 将总重 5g 的粒径约 50 微米的除草剂脞草酮 (10%)、Morwet D425 (8%)、Westvacco H240 (29%)、Turbocharge (30%)、Synperonic10/5 (6%) 和水 (17%) 加入到玻璃瓶中。其中 Westvacco H240 为水溶助长剂、Turbocharge 为油基助剂。Morwet D425 与 Synperonic10/5 一起形成分散剂体系。将该混合物缓慢打转并利用 Ystral 混合器剪切 1 分钟, 从而将脞草酮的平均粒径降低为 25 微米体积平均值。向该玻璃瓶中加入等量的 4 号氧化锆珠, 然后在实验室摇动器中摇动 30 分钟。

[0056] 该样品可以容易地倒出和用滴管吸取并且可将此作为粘度令人满意的标志 (粘度试验)。该样品在稀释 100 倍并放置 1 分钟后无需搅拌就容易地分散在水中 (稀释试验)。

[0057] 该样品也通过了标准絮凝测试。在该试验中, 利用 CIPAC 标准硬水 C 将样品稀释 100 倍。将样品倒置以确保均匀性并放置 1 小时。1 小时后, 用显微镜观察任何的絮凝迹象。如果没有絮凝迹象, 则该样品满足絮凝测试要求。

[0058] 实施例 2-5

[0059] 对表 1 所示样品重复实施例 1 所述步骤。这些样品均含有工业除草剂脞草酮和工业桶混助剂 Turbocharge。所有样品均通过了粘度、稀释度和絮凝测试。

[0060] 表 1- 组成 (wt%)

[0061]

实施例 编号	脞草酮	Morwet D425	Westvacco H240	Turbocharge	Synperonic10/5	水
2	12	4	25	38	0	21
3	16	5	27	25	0	27
4	15	5	25	25	5	25
5	16	2	25	22	0	35

[0062] 实施例 6-11

[0063] 利用实施例 1 的步骤制备表 2 所示组合物。但在每种情况下用分散剂 Atlox 4894 代替 Morwet D425。所有样品均通过了粘度、稀释度和絮凝测试。

[0064] 表 2- 组成 (wt%)

[0065]

实施例 编号	脲草酮	Westvacco H240	Turbocharge	Synperonic 10/5	Atlox 4894	水
6	10	25	17	9	8	31
7	10	30	25	8	6	21
8	10	20	30	3	8	29
9	13	19	26	3	8	31
10	10	22	11	5	0	52
11	20	31	20	7	8	14

[0066] 实施例 12-15

[0067] 利用实施例 1 的步骤制备表 3 所示组合物。这些实施例例示了不同分散剂体系的用途。所有样品均通过了粘度、稀释度和絮凝测试。在表 3 中, D1 为 Atlox 4896、D2 为 Atlox 4913、D3 为 Atlox 4894 和 D4 为 Morwet D425。

[0068] 表 3- 组成 (wt%)

[0069]

实施例 编号	脲草酮	Westvacco H240	Turbocharge	Synperonic 10/5	水	D1	D2	D3	D4
12	20	31	20	7	14	8	0	0	0
13	20	31	20	7	14	4	4	0	0
14	20	31	20	7	14	0	0	4	4
15	20	31	20	7	14	0	0	8	0

[0070] 实施例 16 和 17

[0071] 利用实施例 1 的步骤制备表 4 所示组合物。这些实施例例示了不同分散剂体系的用途。所有样品均通过了粘度、稀释度和絮凝测试。在表 4 中, C1 为 Synperonic 10/5、C2 为 Brij 96。

[0072] 表 4- 组成 (wt%)

[0073]

实施例 编号	脞草酮	Morwet D425	Westvacco H240	Turbocharge	水	C1	C2
16	15	5	25	25	25	0	5
17	15	5	25	25	25	5	0

[0074] 实施例 18 和 19

[0075] 除用工业除草剂敌草隆代替脞草酮外,利用实施例 1 的步骤制备表 5 所示组合物。所有样品均通过了粘度、稀释度和絮凝测试。

[0076] 表 5- 组成 (wt%)

[0077]

实施例 编号	敌草隆	Atlox 4894	Westvacco H240	Turbocharge	Synperonic 10/5	水
18	13	8	19	26	3	31
19	10	8	20	30	3	29

[0078] 实施例 20-23

[0079] 除用工业杀真菌剂 picoxystrobin 代替脞草酮外,利用实施例 1 的步骤制备表 6 所示组合物。所有样品均通过了粘度、稀释度和絮凝测试。

[0080] 表 6- 组成 (wt%)

[0081]

实施例 编号	picoxystrobin	Atlox 4894	Westvacco H240	Turbocharge	Synperonic 10/5	水
20	21	6	27	19	4	23
21	24	5	27	17	3	24
22	19	8	26	17	3	27
23	30	8	31	17	3	11

[0082] 实施例 24

[0083] 该实施例例示了含油醇和水溶助长剂异丙基苯磺酸铵的水溶助长剂制剂的配制。

[0084] 将总重 5g 的脞草酮 (10%)、Atlox 4894 (8%)、Eltesol AC60 (13%)、油醇 (30%)、Synperonic 10/5 (3%) 和水 (36%) 加入到玻璃瓶中。将该混合物缓慢打转并利用 Ystral 混合器剪切 1 分钟。向该玻璃瓶中加入等量的 4 号氧化锆珠,然后在实验室摇动器中摇动 30 分钟。

[0085] 所得样品通过了粘度、稀释度和絮凝测试。

[0086] 实施例 25

[0087] 利用实施例 1 所示方法制备三种水溶助长剂制剂。表 7 表示所用的成分。

[0088] 表 7- 组成 (wt%)

[0089]

组合物	脞草酮	Westvacco H240	Atlox 4894	Turbocharge	Synperonic 10/5	水
H1	20	31	8	20	7	14
H2	13	19	8	26	3	31
H3	10	20	8	30	3	29

[0090] 上述样品通过了粘度、稀释度和絮凝测试,并用于生物活性试验。

[0091] 将以商品名 ‘Achieve 25 SC’ 购得的工业脞草酮悬浮剂样品用作参照物质。该悬浮剂的浓度为 25% w/w。将该参照物质与在喷雾桶中体积浓度分别为 0.2% v/v 和 0.5% v/v 的工业 Turbocharge 以两种比例混合。在 50g/ha 的用量下,组合物中 Turbocharge 与脞草酮的重量比如下表 11 所示。种植植物 (脞草酮防治有效的杂草) 并在温室条件下测试。将大穗看麦娘 (ALOMI)、野燕麦 (AVEFA)、孔雀稗 (ECHCG) 和瑞士黑燕麦 (LOLRI) 种植到 2.3 叶阶段并将狗尾草 (SETVI) 种植到 3.3 叶阶段,然后利用实验室履带喷雾器以 100L/ha 的喷雾溶液喷雾。农用化学品的用量为 50g/ha。脞草酮是用于小麦和大麦的选择性除草剂,因此对上述品种的植物毒性是不合乎需要的。分别以 50、100、200 和 400g/ha 的用量对非洲小麦 (TRZAS) 的栽培变种 ‘Barrie’ 和大麦变种青裸 ‘Bonanza’ 进行喷雾。在喷雾 11 和 22 天后评价作物受损的百分数并在喷雾 22 天后评价防治杂草的百分数。

[0092] 表 8 表示处理 11 天后以叶片受损的百分数记录的每种制剂对两种作物品种的植物毒性。分数代表每种用量重复三次后取所有用量结果的平均值。

[0093] 表 8-11 天后的叶面受损%

[0094]

组合物	TRZAS	HORVU
	‘Barrie’	‘Bonanza’
H1	5	2
H2	3	4
H3	10	2
AchieveSC’ +0.2% Turbocharge	13	7

组合物	TRZAS ‘Barrie’	HORVU ‘Bonanza’
AchieveSC’ +0.5% Turbocharge	15	12

[0095] 表 9 表示每种制剂对 5 种杂草的致死百分数。使用肟草酮的最高用量 (50g/ha)，结果取三次重复的平均值。在此用量下，五种制剂中 Turbocharge 与肟草酮的比值如表 10 所示。

[0096] 表 9- 对杂草的致死率%

[0097]

制剂	ALOMY	AVEFA	LOLRI	SETVI
H1	75.0	80.0	63.3	61.7
H2	88.3	85.0	43.3	46.7
H3	86.7	93.3	68.3	73.3
AchieveSC’ +0.2% Turbocharge	86.7	86.7	68.3	65.0
AchieveSC’ +0.5% Turbocharge	86.7	90.0	83.3	66.7

[0098] 表 10-Turbocharge 与肟草酮的比值

[0099]

制剂	Turbocharge/ 肟草酮
H1	1
H2	2
H3	3
AchieveSC’ +0.2% Turbocharge	3.5
AchieveSC’ +0.5% Turbocharge	8.75

[0100] 从统计上看，作为除草剂每种制剂的生物活性相同。由于水溶助长剂制剂与桶混制剂相比含有较肟草酮更少的 Turbocharge，因此该制剂与桶混制剂一样或好于桶混制剂，同时对作物具有更低的植物毒性。

[0101] 实施例 26

[0102] 该实施例例示了含油基助剂油醇和水溶助长剂 Westvacco H240 的水溶助长剂制剂的配制。在室温下将油醇和 Westvacco H240 以重量比 1 : 1 混合,结果得到重量比为 30 : 50 : 20 的水、油醇和 5(6)-羧基-4-己基-2-环己烯-1 辛酸钠(水溶助长剂 WESTVACCO H240)的混合物;自发形成均匀的单相液体。

[0103] 实施例 27

[0104] 该实施例例示了含油基助剂 Ethomeen T25 和水溶助长剂水杨酸钠的水溶助长剂制剂的配制。在室温下将水、Ethomeen T25 和水杨酸钠以重量比 25 : 50 : 25 混合;自发形成均匀的单相液体。该水溶助长剂制剂可以用水稀释,其在稀释后变得较不粘稠但仍保留其增溶性质。与用水稀释后形成粘稠凝胶相的 Ethomeen T25 不同。

[0105] 实施例 28

[0106] 该实施例例示了含油基助剂 Turbocharge 和水溶助长剂 Westvacco H240 的水溶助长剂制剂的配制。在室温下将 Turbocharge 和 Westvacco H240 以重量比 1 : 1 混合在一起,结果得到重量比为 30 : 50 : 20 的水、Turbocharge 和 5(6)-羧基-4-己基-2-环己烯-1 辛酸钠(水溶助长剂 WESTVACCO H240)的混合物;自发形成均匀的单相液体。该水溶助长剂制剂可以用水稀释,其在稀释后仍保留其增溶本性直至高度稀释后形成微乳。