[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
A01N 37/48
A01N 25/12

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193191.1

[45]授权公告日 2001 年 10 月 31 日

[11]授权公告号 CN 1073796C

[22]申请日 1995.4.11
[21]申请号 95193191.1
[30]优先权
[32]1994.4.28 [33]US [31]08/234,886
[86]国际申请 PCT/EP95/01321 1995.4.11
[87]国际公布 WO95/29589 英 1995.11.9
[85]进入国家阶段日期 1996.11.21
[73]专利权人 巴斯福公司
地址 美国新泽西
共同专利权人 巴斯福股份公司
[72]发明人 R·E·利萨 T·K·小基尔布里德
[56]参考文献

US 4 508 559	1985. 4. 2	
US 4549903	1985.10.29	A01N37/38
US 5 266 553	1993.11.30	

新编农药手册 第 1 版 1989.10. 1 农业部药检所 农业出版社
审查员 刘 建
[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 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 高浓度三氟羧草醚固体粉末和其生产方法

[57]摘要

本发明提供高浓度氟锁草醚固体粉末以及生产它们的方法。

ISSN1008-4274

01.03.20

权 利 要 求 书

1.一种用喷雾干燥器生产三氟羧草醚或其农艺上可接受盐的可流动的干燥粉末的方法，该法包括，在升温下将一种柠檬酸盐螯合剂溶解于三氟羧草醚盐的水溶液中，使柠檬酸盐与三氟羧草醚盐的重量比为0.1:100至35:1，然后使所述的三氟羧草醚与柠檬酸盐的三氟羧草醚溶液干燥。

2.根据权利要求1的方法，其中三氟羧草醚为三氟羧草醚钠。

3.一种借助热入口空气流、用喷雾干燥器生产可流动的三氟羧草醚干燥粉末的方法，该法包括:

a)将含有柠檬酸三钠的三氟羧草醚进料水溶液以受控的速率注入所述的喷雾干燥器，以形成液滴；以及

b)将惰性物以受控的速率注入所述喷雾干燥器的热入口空气流中，

c)通过所说热入口空气流蒸发掉在液滴中的水。

4.一种用权利要求1方法制成的粉末。

5.一种用权利要求方法3制成的粉末。

01.03.20

说　　明　　书

高浓度三氟羧草醚固体粉末和其生产方法

本发明涉及由三氟羧草醚盐的水溶液生产可流动的高浓度三氟羧草醚干燥粉末的方法。

本发明还涉及如此制得的粉末以及装有该粉末的聚醋酸乙烯（PVA）袋。

除草剂可以各种方法包括不同配方施于植物上。在这些方法中，液体组合物和干组合物的应用是最普遍的。所需的特定配方和产生的效果很大程度上取决于要处理的物种、环境条件、地理区域和处理时该区域的气候。

通常称为三氟羧草醚的除草剂广泛用于防治各种杂草，如牵牛花、苋、豚草、绒毛草叶、狗尾草、约翰逊草、佛罗里达荒地杂草、苍耳等。例如参见 US 3798 276 和 3928416。

另一些专利对三氟羧草醚及其在农艺上可接受的盐、再加入一种由有机酸或无机酸制得的水溶性盐（参见 US 4508559）所产生的增高的除草活性提出专利要求，特别是通过再加入柠檬酸盐产生的增效效果提出专利要求（参见 US 4549903）。

三氟羧草醚的化学名为 5－（2－氯－4－(三氟甲基)苯氧基）－2－硝基苯甲酸，它以商标 BLAZER®或 TACKLE®可从 BASF 公司商购。这些产品制成含有杂质的含 43－48％有效成分的三氟羧草醚钠的水溶液形式。这种产品以商标 BLAZER®TECHNICAL 由 BASF 公司出售。

用户通常购买的三氟羧草醚或者为三氟羧草醚钠、柠檬酸三钠和丁基溶纤剂共溶剂的含水混合物（BLAZER®）；或者为三氟羧草醚钠、一种木质素磺酸钠－REAX910（由 Westvaco 公司制造）和丙二醇共溶剂的含水混合物（TACKLE®）。

三氟羧草醚优选以上述农艺上可接受的盐销售，因为盐的形式有高的水溶性，这样就使从拖拉机贮罐中施用这种产品的农民感到很方便。

例如，钠盐形式的水溶性大于 119 克/升。含水溶液可直接加到装有水的喷洒罐中，循环几分钟，并以稀释的含水液体施于田间生长的植物上。

酸形式的三氟羧草醚不以任何明显程度溶于水中，因此使用通常用于田间的化学品的喷洒罐时存在分散问题。

一直到现在，对于用户来说，盐形式的高水溶性使它优于水不溶的酸形式。但是，盐形式的高吸水性使盐形式的干燥很困难。在干燥过程中水难以除去。

试图用喷雾干燥的方法从三氟羧草醚配方中除去水，但得到不流动的粘性物料，其中大部分粘附到喷雾干燥器的壁、导管和旋风分离器壁上，使干燥过程失效。

同样，试图用双转鼓干燥器来干燥三氟羧草醚配制剂，如有 BLAZER®的 REAX910 溶液，但生成粘性物料，它不能从转鼓上刮去。

此外，干燥通常还受到起泡沫的妨碍，起泡沫可能使某些干燥器失效。例如在间歇干燥中，起泡沫可使干燥速率明显下降，甚至不可能使这样的化合物充分干燥形成粉末。所有三种商业三氟羧草醚配制剂（BLAZER® Technical、BLAZER®和 TACKLE®）在几种间歇式干燥器中都不能干燥。试图在旋转干燥器或带切碎叶片的机械流化床干燥器（如 Littleford FKM 干燥器）干燥这些产品，但强烈起泡，使干燥过程失效。

通常，固体形式的除草剂有许多重大的优点，包括方便、稳定性高和存放奉命长，同时还使包装、贮存和运输费用下降。另外，为了减少在田间施用和处理过程中经农用产品污染的包装物的处理，将来政府可能制定要求固体形式农用产品的条例。对于使用和处理这些可流动的干燥的吸湿性除草化合物的农民来说，这些化合物是更安全的，并且产生数量更少的有害废物。如果可将干燥的除草剂装在可溶性袋内，并将袋子加到拖拉机贮罐内，那么实际上可消除装料时化合物暴露到外界，也不产生有害废物。

需要有适合于装在水溶性袋中的可流动的高浓度吸湿性三氟羧草醚干粉末。理想的干粉末不仅含有效成分，而且还含有螯合剂如柠檬酸盐。

令人吃惊的是，可用喷雾干燥这样一种其溶液，来制得含有柠檬酸盐螯合剂的可自由流动的、无成块的三氟羧草醚盐（如三氟羧草醚钠）。将柠檬酸盐溶于三氟羧草醚（BLAZER® TECHNICAL）溶液中，然后将生成的溶液喷雾干燥，形成含有约 73% 有效的三氟羧草醚钠的可自由流动的干粉末。

任选的是，可将适合的惰性物如氧化硅作为防结块剂加到喷雾塔中。另外，也可在转鼓干燥器上生产有柠檬酸盐的三氟羧草醚干粉末。

本发明优选的三氟羧草醚形式包括所有农艺上可接受的三氟羧草醚盐，最优选三氟羧草醚钠。

本发明的一个目的是提供一种固体形式的农艺上可接受的三氟羧草醚配制剂。

本发明的一个目的是提供适合于装入和用于水溶性袋的可流动的干粉形式三氟羧草醚。

本发明的一个目的是提供一种用于生产三氟羧草醚干粉的喷雾干燥方法。

本发明的一个目的是提供一种用于生产三氟羧草醚干粉的转鼓干燥方法。

图 1 说明用于本发明一个方法的喷雾干燥器。

图 2 说明用于本发明一个方法的双转鼓干燥器。

图 3 说明用于实施例 8～10 的 Littleford®真空干燥器。

正如这里使用的，术语“农艺上可接受的”包括目前农业、工业和住宅上的使用。正如这里使用的，本发明的三氟羧草醚配制剂可使用包装和桶混组合物两种形式。

优选的是，本发明包括可流动的高浓度干粉的除草组合物，它们含有农艺上和植物生长调节有效数量的三氟羧草醚，或它的任何一种除草有效的衍生物或盐。最优选的三氟羧草醚形式是三氟羧草醚钠。该产品以注册商标 BLAZER®（BASF 公司）商购。

为了便于说明，三氟羧草醚钠将用作一个例子 。但是，所描述的各种方法完全适用于三氟羧草醚的其他盐形式。

适合的螯合剂是柠檬酸盐，优选柠檬酸铵和/或柠檬酸钾，特别优选柠檬酸钠，尤其是柠檬酸三钠。

通常，螯合剂如柠檬酸盐与三氟羧草醚的重量比为约 0.1:100 至约 35:1 是优选的。

虽然下文提到本发明各组分的浓度比，但熟悉本专业的技术人员应当理解，为了适应可用于本发明的三氟羧草醚各种盐可接受配制剂的特定特性的需要，较小的变动是必要的。

本发明一个优选的实施方案包括可使用图 1 所示的喷雾干燥器。正如可由图 1 说明的，在搅拌的进料罐（2）中，将螯合剂柠檬酸三钠加到三氟羧草醚钠水溶液中，经管线（4）通过进料泵（6）送入喷雾干燥器单元（8）。将三氟羧草醚进料水溶液通过雾化设备（10）送入喷雾干燥器单元（8）。进口空气加热设备（12）为干燥器供热，达到约 150 至约 250℃。通热空气加热形成的液滴，使液滴中的水汽化，生成含有三氟羧草醚盐和螯合剂的固体颗粒。用空气流将干燥颗粒吹到出口导管（24），最后吹到旋风分离器（26），在那里通过离心作用使颗粒与空气分离开。收集体系也可包括袋式过滤器，以回收固体颗粒。

流动助剂如氧化硅可任选地贮存在进料斗（14）中，并用空气喷射器（18）将它经管线通过螺杆进料器（16）注入喷雾干燥器单元（8）。另一方面，流动助剂可被送入加热导管或负压下的干燥室顶部。流动助剂粘附到形成的液滴上或部分干燥的颗粒上，以降低部分干燥的颗粒粘到干燥室壁的倾向。此外，流动助剂通过降低结块或成团的倾向，特别是当暴露到大气潮气中，也有助于产品贮存。

优选的是，在加入螯合剂以前，先将三氟羧草醚钠溶液加热到约 60℃。这样就大大降低了螯合剂加入时三氟羧草醚溶液起泡沫的倾向。

三氟羧草醚进料水溶液送入喷雾干燥器的速率并不重要，它与所用的喷雾干燥器的尺寸有关。这一速率很容易由熟悉本专业的技术人员确定。

优选的方法用如图 2 所示的双转鼓干燥器干燥三氟羧草醚/螯合剂溶液。双转鼓干燥器有一对空心的旋转转鼓（28，30），用刮刀（32）

刮其表面。将高压蒸汽送入转鼓内部，通过进料管（34）将三氟羧草醚溶液连续加到转鼓之间的缝隙（36）中。三氟羧草醚溶液必须通过将螯合剂加到搅拌罐中制备，象在喷雾干燥例中一样。

转鼓借助传动器（38）使转鼓彼此相对旋转，使部分液体沉积，使三氟羧草醚溶液在转鼓表面（28，30）上沸腾。优选的是，溶液以约53.76-215.04g/分钟·平方米（约5至约200克/分钟·平方英尺）加热表面的速率送入双转鼓干燥器。进一步旋转，三氟羧草醚的水沸腾进入蒸汽罩（40），留下固体膜，用尖锐的刮刀（32）将它从旋转的转鼓表面（28，30）上刮下来。然后收集该材料，可任选地在装入水溶性袋以前，将流动助剂加入，以改进流动性，产生防结块性能。任选的是，可将这一过程得到的小片磨碎，以改进流动性。

所描述的方法任选使用一种或几种惰性剂如氧化硅或其他流动助剂，以减少在转鼓中或水溶性袋中结块，以及减少粘附到设备上，通常在干燥过程以前将它加到三氟羧草醚盐的溶液中。

其他惰性添加物包括任何形式的氧化硅（包括煅烧氧化硅、沉淀氧化硅、硅酸铝、硅酸镁等）、沸石、膨润土、蒙脱土、硅镁土及其混合物。

优选的氧化硅商业上称为 Sipernat®50s.

在所有这样的干燥方法中，任选惰性物与三氟羧草醚的重量比为约0.2:100至约3:100，更优选约2:100.这一比例基于整个配制剂计，不仅是基于有效成分。

任选的是，为了进一步改进流动性，降低粘附或结块倾向或提高溶解速率，可在干燥前将粘合剂、填充剂和/或崩解剂溶解在进料溶液中。

适合的粘合剂、填充剂和/或崩解剂包括水溶性纤维素衍生物、纤维素衍生物、羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素；水溶性胶，如阿拉伯树胶、龙胶、藻酸盐、明胶；以及聚乙烯基吡咯烷酮、交联的聚乙烯基吡啶烷酮、微晶纤维素、改性的淀粉，如羧甲基淀粉钠及其混合物。

其他适合的填充剂、粘合剂和/或崩解剂包括任何一种水溶性淀粉、玉米糖浆、糊精或预胶凝的淀粉（它在常温下至少部分溶于水）。例如，

预胶凝的、改性的和稳定的蜡状玉米淀粉（商业上由 National Starch and Chemical Corporation 以商品名 Instant Celar Gel 出售）可用作粘合剂。另外，也可使用预胶凝的玉米淀粉（商业上由 Hubinger Company 以商品名 OK Pre－Gel 出售）。

其他适合使用的粘合剂是预胶凝的食品淀粉，它由木薯淀粉精制得到，以商品名 Instant Gel 出售；改性的稳定枝链淀粉，以商品名 Kosol 出售；低粘度木薯淀粉糊精，以商品名 Crystal Gum 出售；糊精化的玉米淀粉，以商品名 Purity Glaze 出售；麦芽糊精，以商品名 Maltrin 出售，如 Grain Processing Corporation 的 M040。

优选的是，粘合剂填充剂、和崩解剂的用量为约 0.1 至约 99.7%。

上述所有的粉末不管有或没有填充剂、粘合剂和/或崩解剂，都可装入水溶性袋中。

通常，本发明的配制剂含有约 0.1 至约 80% 有效成分，优选约 40 至 70% 活性的三氟羧草醚钠。通常，对于本发明的除草剂浓缩物来说，调节剂有效成分的浓度（按三氟羧草醚钠计）为约 65 至约 500 克/英亩（1 英亩 = 0.4047 公顷）。

除了上述组分外，本发明的组合物还可包括通常用于本专业的其他成分或辅助剂。

这样的成分的例子包括漂移控制剂、消泡剂、防腐剂、表面活性剂、肥料、植物毒性剂、植物生长调节剂、农药、杀虫剂、杀霉剂、润湿剂、粘合剂、杀线虫剂、杀菌剂、微量元素、增效剂、解毒剂及其混合物以及在除草剂专业中大家熟悉的其他辅助剂。

但是，为了达到优化效果，优选先使用本发明的组合物，接着用其他组分处理。

可将本发明的组合物喷洒到植物上。可用传统的方法如包括喷雾器或喷洒器在内的悬臂喷洒和手工喷洒，将液体和固体颗粒除草剂组合物喷洒到植物的地上部分。如果需要的话，组合物可空中喷雾。本发明的混合物优选使用水溶液的形式。用传统的方法使用混合物，如喷雾、雾化、浇灌或种子杀菌。使用的形式完全取决于组合物使用的目的。无论

怎样都应确保组合物中各有效成分的细分散。上述除草剂配制剂可分散在水中，然后按本发明的方法喷雾到植物上。

可通过将有效成分与固体载体混合或研磨制成粉末、粉剂和撒播剂。

通过将有效成分结合到固体载体上，可制得各种颗粒，例如涂覆颗粒、浸渍颗粒或均匀颗粒。固体载体的例子是矿物土，如硅酸、硅胶、硅酸盐、滑石、高岭土、Attaclay、石灰石、石灰、白垩、细粘土、黄土、白土、白云石、硅藻土、硫酸钙、硫酸镁、氧化镁、磨细的塑料；肥料如硫酸铵、磷酸铵、硝酸铵和尿素；以及植物产品如谷物粉、树皮粉、木粉、坚果壳粉、纤维素粉等。

本发明组合物的作用是优化的，即使在低的喷洒率下。对于一定的除草剂组合物来说，熟练的技术人员通过常规的实验，很容易得到各成分优化比的组合物。

本发明的组合物例如可按任何顺序加入本发明组合物各组分来制得。例如，可由商业三氟羧草醚配制剂开始，它是含有约 43 至约 48% 有效三氟羧草醚钠的含水浓缩液。此后按任何顺序混入适合数量的任何选择的辅助剂或成分。

以下实施例用来说明本发明，但不应当作对本发明范围的限制。

实施例 1

将含有 44.76% 活性三氟羧草醚钠的 12884 克三氟羧草醚钠溶液（BLAZER® Technical）加到带夹套的搅拌喷雾干燥器进料贮罐中，并用热水加热到 66℃。将 2116 克柠檬酸三钠（水含量 14%）加到该溶液中，一直混合到使柠檬酸盐溶解。在 66℃下生成溶液的粘度为 110 厘泊。将该溶液以 110～128 克/分钟速率泵送到 Niro Utility 喷雾干燥器中的以约 17000 转/分钟旋转的 12.7cm（5 琦）带槽雾化轮中。用 175℃进口空气干燥用这一方法生成的液滴，空气的出口温度为约 117 至约 126℃。

在旋风分离器中收集生成的粉末。该粉末是可流动的，产生很少的器壁沉积物。粉末的分析表明，粉末含水量为 0.99%，未粘结的（untapped）堆密度为 0.41 克/毫升，粘结的堆密度为 0.52 克/毫升。灰分含量为 7.15%。这一点证明对于喷雾干燥的粉末来说，可得到有通常

的堆密度和水含量的可流动干燥粉末。该粉末适合装入水溶性袋中。

实施例 2

重复实施例 1，将 Sipernat®50s 氧化硅由失重螺杆进料器通过喷射器注入压力通风系统，与进入干燥室的热空气混合。按三氟羧草醚进料溶液的干基进料率计，氧化硅以 3% 的比率加入。将氧化硅/空气混合物保持在 175℃，然后混合物进入干燥室，与雾化形成的液滴混合。生成物的出口温度为约 109 至 125℃。

干燥后粉末排出干燥室并用旋风分离器分离。粉末是可流动的，产生很少的器壁沉积物。粉末的分析表明，粉末含水量为 0.50%，未粘结的堆密度为 0.42 克/毫升，粘结的堆密度为 0.53 克/毫升，灰分含量为 8.10%。该灰分含量为氧化硅含量，与实施例 1 相比，多 0.95%。该粉末也适合装入水溶性袋。

实施例 3

象实施例 1 一样制备含 835 克柠檬酸三钠的 5000 克 BLAZER® Technical 液的热溶液。将溶液滴到实验室规模双转鼓干燥器辊之间缝隙，热辊以约 6 转/分钟旋转。辊用 5.5 巴蒸汽加热。在转鼓旋转时物质粘附到辊上，而水汽汽化。用叶片从辊上刮下固体薄膜并收集。生成的干燥的固体片很容易破碎成颗粒状可流动粉末，未粘结堆积密度为 0.39 克/毫升，粘结的堆密度为 0.56 克/毫升，水含量为 1.0%。认为这些粉末适合装入水溶性袋。

实施例 4

为了评价各种表面活性剂和三氟羧草醚杀杂草效果和损伤作物的可能性，进行了温室试验，比较了三氟羧草醚和柠檬酸三钠的两种中间干燥的可流动配制剂（实施例 1 和 2）。证明实施例 1 和 2 的两种配制剂的杀杂草效果和作物植物毒性类似对比配制剂。

该试验的结果表明，实施例 1 和 2 的干燥的可流动的配制剂象其他对比配制剂一样有效。

与上述实施例相反，以下实施例说明干燥三氟羧草醚配制剂的困难性。

实施例 5

在与用于制备实施例 1 的进料溶液相同的设备中，制备含有 81 克 Reax910 的 5000 克 BLAZER® Technical 液的溶液（模仿 TACKLE®配制剂）。喷雾干燥器也在进口温度为 175℃下操作，雾化轮在 17000 转/分钟下旋转，象实施例 1 一样加进料。生成的粉末为极细粘性的粉屑，一部分粘附到喷雾干燥器的壁上。再回收的粉末不流动，因此它不适合装入水溶性袋中。

实施例 6

将 BLAZER® Technical 液加热到 60℃并以实施例 3 的条件滴到双转鼓干燥器辊的缝隙上。即使当辊缓慢向下转，物料太粘稠，也难以用叶片剥落。得出的结论是，用这一方法不能生成可流动粉末。

实施例 7

用实施例 5 的方法制备 BLAZER®Technical 和 Reax910 的溶液。在实施例 3 的条件下，将 60℃的液体滴到双转鼓干燥器辊的缝隙上。既使当辊缓慢向下转，物料太粘稠，也难以用叶片剥落。得出的结论为，用这一方法不能生成可流动的粉末。

实施例 8

用带切碎叶片的间歇式真空干燥器（称为“机械流化床”）进行干燥三氟羧草醚的另一方法，其典型例子是图 3 所示的 Littleford®型（或 Lodige）真空干燥器。

从图 3 可看出，真空干燥器单元（52）由双夹套（42、44）构成。双夹套内部是空心的旋转轴（46），上有犁形混合部件（48）。

将进料溶液通过管线（50）送入真空干燥器单元（52）。将蒸汽或热水（54）通过管线（56）送入夹套（42），夹套包围真空干燥器单元（52），也可通过空心的旋转轴（46）。在真空干燥器单元（52）内部的搅拌设备（57）使进料溶液搅拌。真空设备（58）（可为泵或真空喷射单元）用于真空干燥器单元（52）。真空和施加的夹套热使溶剂从进料溶液中汽化。汽化的溶剂沸腾，通过袋式收集设备（60）并通过冷凝器（62）回收，收集在冷凝物罐（64）中。

当足够数量的溶剂汽化时，开始形成糊。混合部件（48）用来分散糊，使它破碎，使内部水分到表面，使它暴露到真空中，提高干燥速率。

将实施例 1、5 和 6 的组合物进料溶液送入 130 升 Littleford®干燥器（FKM－130 型，带切碎叶片）将实施例 1 配制剂的 77.6 公斤柠檬酸三钠/三氟羧草醚钠溶液装入 Littleford®，开始加热，以 80 转/分钟的速率转动犁形搅拌器。在容器中 60～100℃、0.21 巴（绝对）真空下不能除去明显数量的水分。当达到 100℃时，溶液强烈起泡沫，泡沫不能控制。

实施例 9

实验类似实施例 8，使用 69.4 公斤 Reax910/三氟羧草醚溶液，试图用 Littleford 干燥器进行干燥。在干燥器中 80 转/分钟、60－70℃下，可缓慢除去水分，但当达到糊状态时，即使运转切碎叶片、0.07 巴（绝对）真空和超过 120℃下，水分也不能再汽化。观察干燥器内部表明，物料成大块，必须切下。

实施例 10

试图用实施例 7 的进料 BLAZER®Technical 试验。将 68 公斤该液体装入并开始加热，抽 0.6 巴的真空。即使在 60℃以下，批料也严重起泡沫，水分不能以任何明显的程度除去。

实施例 8～11 说明，使用 Littleford 真空干燥器作为干燥这些物质的设备的缺点是，不能得到可流动的粉末。

虽然为了说明，已描述了本发明一些特定的实施方案，但熟悉本专业的技术人员应当理解，在不违背附后的权利要求中描述的本发明的精神的情况下，可对各细节内容作许多改变。

图 1

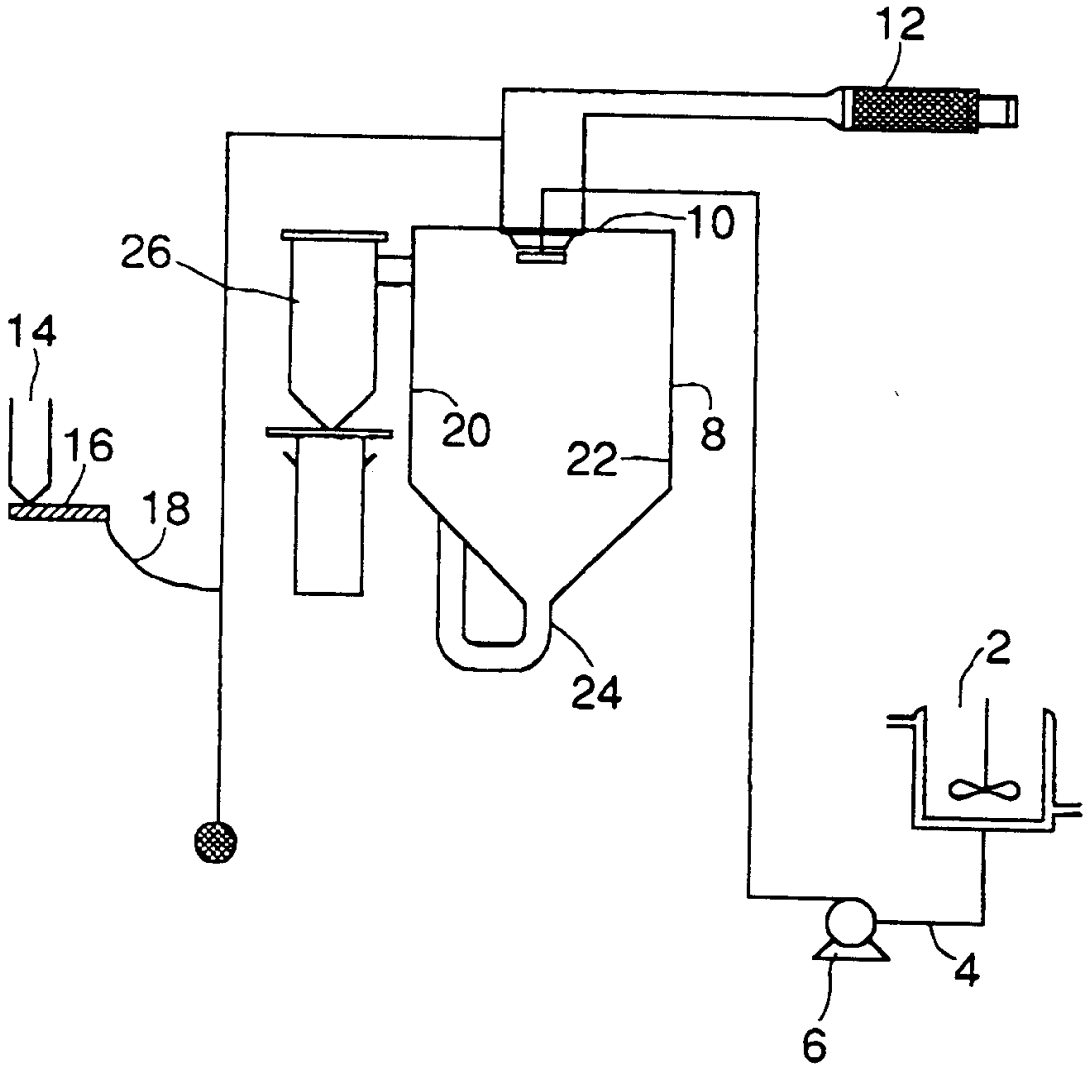


图 2

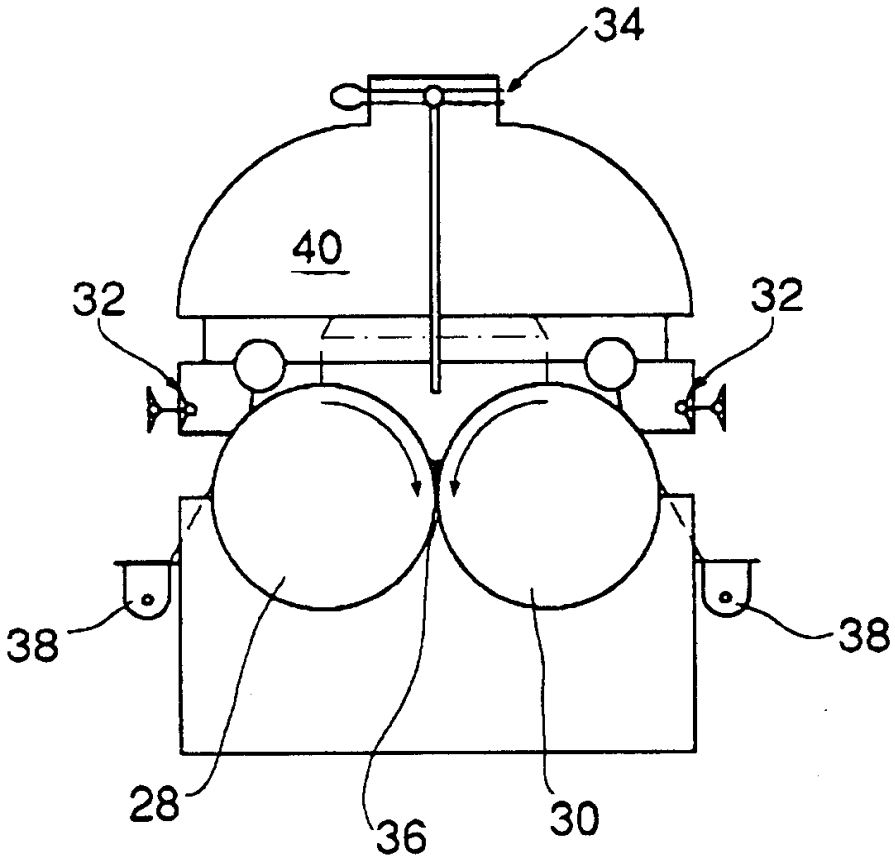


图 3

