

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
A01N 25/28



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02130232.4

[43] 公开日 2004 年 4 月 28 日

[11] 公开号 CN 1491540A

[22] 申请日 1995. 11. 14 [21] 申请号 02130232.4
分案原申请号 95196179.9

[30] 优先权

[32] 1994. 11. 16 [33] US [31] 08/340,699

[32] 1995. 9. 21 [33] US [31] 08/531,499

[71] 申请人 FMC 有限公司

地址 美国宾西法尼亚州

[72] 发明人 F • -T • H • 李 P • 尼科尔森

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 陈文青

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 微胶囊化的广灭灵除草剂组合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种微胶囊化的广灭灵除草剂组合物，它包括聚脲壳形成的微胶囊；和在所述壳体里的封入胶囊的物质，所述的封入胶囊的物质包含除草有效量的广灭灵；其中所述组合物的广灭灵挥发性比含相应广灭灵浓度的可乳化浓缩物的挥发性低。 本发明也涉及所述组合物的制备方法。

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

1.一种微胶囊化的广灭灵除草剂组合物,它包括:

5 聚脲壳形成的微胶囊;和在所述壳体里的封入胶囊的物质,所述的封入胶囊的物质包含除草有效量的广灭灵;其中所述组合物的广灭灵挥发性比含相应广灭灵浓度的可乳化浓缩物的挥发性低。

2.根据权利要求1所述的除草剂组合物,其中广灭灵挥发性比广灭灵可乳化浓缩物的挥发性低50%。

10 3.根据权利要求1所述的除草剂组合物,其中组合物的挥发性比含相应浓度广灭灵的广灭灵可乳化浓缩物的挥发性低,结果当组合物用于目的区域时,对与目的区域相邻区域里植物的损伤减少。

4.根据权利要求1所述的除草剂组合物,其中聚脲壳包括一种或多种多官能团胺,它选自1,2-乙二胺(EDA)、二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)和1,6-己二胺(HDA),条件是EDA只在第二多官能团胺存在下使用。
15

5.根据权利要求1所述的除草剂组合物,其中所述的聚脲壳通过聚亚甲基聚异氰酸苯基酯和多官能团胺类的界面聚合作用而形成。

6.根据权利要求5所述的除草剂组合物,其中这样使所述的聚亚甲基聚异氰酸苯基酯和所述的多官能团胺类聚合:乳化水相和水不相溶混相,所述的水相包含水和乳化剂,水不相溶混相包含异氰酸酯和广灭灵,加入至少一种所述的多官能团胺以形成所述的微胶囊。
20

7.根据权利要求1所述的除草剂组合物,所述的封入胶囊物质进一步包括溶剂。

8.一种制备除草有效量的广灭灵组合物的方法,它包括:

25 (a)通过界面聚合作用使广灭灵微胶囊化,以形成多个固化的含聚脲壳壁的微胶囊,所述的壳壁围绕在包括广灭灵的被封入物质的周围,其中所述的除草有效量广灭灵组合物的广灭灵挥发性比含相应广灭灵浓度的广灭灵可乳化浓缩物的挥发性低。

9.根据权利要求8所述的方法,其中所述的微胶囊化包括:

(1)固化多个未固化的含聚脲壳壁围绕在包括广灭灵的被封入物质周围的微胶囊以形成多个固化的微胶囊。

10.根据权利要求 9 所述的方法,其中所述的微胶囊化进一步包括:

5 (2) 这样形成多个未固化微胶囊的分散液,每个包括围绕在封入胶囊的物质,包括广灭灵周围的聚脲壳,乳化水相和水不相溶混相,所述的水相包含水和乳化剂,水不相溶混相包含异氰酸酯和广灭灵,加入至少一种所述的多官能团胺;

其中步骤(2)在步骤(1)前进行。

11.根据权利要求 10 所述的方法,其中所述的微胶囊化进一步包括:

10 (3) 提供包含水和乳化剂的水相和包含异氰酸酯和广灭灵的水不相溶混相;

其中步骤(3)在步骤(2)前进行。

12.根据权利要求 11 所述的方法,其中所述的水相进一步包括抗沫剂和粘性改性剂/稳定剂。

15 13.根据权利要求 10 所述的方法,其中所述的多官能团胺类选自 1,2-乙二胺(EDA)、二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)和 1,6-己二胺(HDA),条件是 EDA 只在第二多官能团胺存在下使用。

14.根据权利要求 10 所述的方法,其中所述的异氰酸酯是聚亚甲基聚异氰酸苯基酯(PMPPI)。

20 15.根据权利要求 10 所述的方法,其中所述的水不相溶混相进一步包括溶剂,所述的被封入的物质进一步包括溶剂。

16.根据权利要求 9 所述的方法,其中所述的多个未固化微胶囊通过在足以形成多个固化微胶囊的温度和时间下加热而固化。

17.根据权利要求 8 所述的方法,它进一步包括步骤:

25 (b)将组合物的 pH 调节到 6.5—9.0;

其中步骤(b)在步骤(a)后进行。

微胶囊化的广灭灵除草剂组合物及其制备方法

本申请是申请号为 CN 95196179.9, 发明名称为“广灭灵的低挥发性配方”的专利申请的分案申请。

(1)技术领域

本发明涉及相应于常规的广灭灵(clomazone)可乳化浓缩物其挥发性下降的广灭灵制剂。具体的是涉及广灭灵被封在聚脲囊壳中的微胶囊制剂。

(2)背景技术

广灭灵是 2-(2-氯苯基)甲基-4,4-二甲基-3-异噁唑啉酮的通名,它是高效的除草剂,也具有高挥发性,以致施用于目标土壤区域的广灭灵会移动到相邻的区域,导致脱色,最典型的是使各种作物、树木或装饰性的植物变白或有一定程度的漂白。虽然在植物暴露于足够低浓度时指示除草剂作用模式的漂白作用是暂时的,但即使它不会导致对植物的破坏,也是不受欢迎的。因此,Command®4 EC 除草剂(一种市售的可乳化浓缩物制剂,每升制剂含 0.4 千克(每加仑制剂含 4 磅)广灭灵)的标竿上列出了对产品使用的许多限制,包括天气条件,喷雾体积和压力,以及与商品植物种植区之间的距离。例如,对于芽前使用,不在离商品化的水果、坚果或蔬菜产品或商业上的温室或苗圃 457.2 米(1,500 英尺)内使用广灭灵。很明显,这是对使用除草剂很严格的限制。

(3)发明内容

本发明的目的是降低广灭灵制剂的挥发性,这样显著地降低,即至少降低 50%,越位损伤的问题,同时在目标区域还保持令人满意的除草剂活性水平。

试图通过该技术领域已知的一般方法包括用聚酰胺和聚脲的囊壳,来制备胶囊化的广灭灵制剂常常不仅很少降低或不降低挥发性,而且物理特性不良,如胶囊发生不必要的聚结或各相分离。难以制备令人满意制剂的一个因素或许在于广灭灵显著的水溶性。尚未发现关于胶囊化广灭灵制剂的报告。现已发现可以制备挥发性比市售的 Command®4 EC 的广灭灵可乳化浓缩物减少 50%或更少、除草活性水平令人满意的广灭灵胶囊制剂,条件是仔细地选择形成聚脲壳壁的异氰酸酯和胺部分。

本发明的方法涉及下列步骤:(a)提供含乳化剂,较好的是部分水解的

聚乙烯醇；抗沫剂，任意地还含黄原胶粘性改性剂/稳定剂的水相；(b)提供含或不含烃溶剂、由广灭灵和聚亚甲基聚异氰酸苯基酯构成的水不混溶相；(c)在水相中使水不混溶相乳化，在整个水相中形成了水不混溶液滴分散液；(d)搅拌分散液，同时向它加入纯净的1,2-乙二胺、二乙基三胺、
5 三亚乙基四胺、1,6-己二胺或这些多官能团胺的混合物，或这些物质的水溶液，这样在水不混溶液滴周围形成了聚脲壳壁。一旦形成了微胶囊，可如该技术领域公知的那样，通过中度加热固化悬浮液，然后加入一种或多种稳定剂，如丙二醇、黄原胶、绿土陶土(smeectite clay)，或离子分散剂，如烷基萘磺酸酯。现已发现将制剂的pH从微酸性调节到微碱性，如从6.5
10 到9.0(如pH 8.9)可使制剂的储存稳定性得以改善。在胶囊化和固化后加入这些物质来调节粘度和悬浮性对广灭灵经挥发的损失或对制剂除草效果都没有任何影响。

水相一般含0.3—3.0wt.%，较好地含0.8—2.0wt.%一种或多种乳化剂，如聚乙烯醇，0.05—0.20wt%，较好的是0.06—0.15wt%黄原胶粘度改性剂/
15 稳定剂，和如果使用的话，0.1—1.0wt%，较好的是0.4—0.9wt%抗沫剂。

水不混溶相一般由60—85wt%，较好的是65—77wt%广灭灵、广灭灵与聚亚甲基聚异氰酸苯基酯(PMPPI)的比为1:1—6:1，较好的是4.5:1—4.8:1的聚亚甲基聚异氰酸苯基酯，和这两种溶质的芳烃溶剂。但是，在制备每升制剂中含多于0.2千克(每加仑制剂中含多于两磅)广灭灵的制剂时溶
20 剂的使用是任选的。在这样的制剂中，少量的溶剂仍可用来降低熔点。

胺溶液一般可含10—100wt%，较好地含30—40wt%1,2-乙二胺、二乙基三胺、三亚乙基四胺、1,6-己二胺，或较好的是多官能团胺类的混合物，其中1,2-乙基二胺只用于混合物。

乳化步骤需要高剪切混合以便在不混溶相中得到小的液滴。影响液滴大小(最终决定微胶囊的大小)以及乳液的稳定性的因素包括混合的速度和(时间)长度，表面活性剂的种类和用量，溶剂，温度和粘度，以及黄原胶(如果使用)。为了达到本发明的目的，选择合适的微胶囊大小需要在竞争因素之间达成平衡。一般来说，增加微胶囊的大小会降低挥发性，但也降低了颗粒的悬浮性，而降低大小会得到更好的悬浮性，但挥发性更高。对于
25 本发明来说，微胶囊的平均粒径为5—50微米，较好的是5—30微米。得到所需大小的微胶囊的操作条件根据所用的乳化设备而定，该技术领域的人员熟知其中的调节以得到合适的条件。
30

与乳化步骤相对比的是，在加入胺时的搅拌应当和温和。通过加热到35—60℃，较好的是45—50℃达3—10小时，较好是4—5小时来固化悬浮液

时继续搅拌。

封胶囊后添加剂的加入量典型地选自一种或多种 0.75—6.5wt%丙二醇, 0.05—0.30wt%黄原胶, 0.25—0.50wt%绿土和 0.5—6.0wt%一种或多种表面活性剂, 每个重量百分数相对应于加入稳定剂后的制剂的重量。

5 (4) 具体实施方式

本发明的制剂用下列实施例列举的方法来制备。

实施例 1

0.15kg/升 (1.5 磅/加仑) 胶囊悬浮液(1.5CS) 制剂(制剂 A) 的制备

10 通过搅拌, 将适量聚乙烯醇和水在 80—90℃ 下搅拌 1 小时可制得 20% (重量/重量) 部分水解的聚乙烯醇的储备水溶液, 其平均分子量为 13,000 到 23,000 (Airvol®203)。储存冷却的溶液供后面使用。

在一升不锈钢烧杯中放入 20.0 克上述制备的 20% 聚乙烯醇水溶液、1.8 克 100% 聚二甲基硅氧烷抗沫基 (Dow Corning®1500)、15.0 克 2% 黄原胶水溶液 (Kelzan®M) 和 400.0 克水。混合物在高剪切混合机中以高速混合 20 秒
15 后加入预混合的 140.0 克广灭灵、30.0 克聚亚甲基聚异氰酸苯基酯 (PMIPP, Mondur®MR) 和 30.0 克石油溶剂 (C₉—C₁₅ 芳族、去除萘的烃, 闪沸点为 95℃, Armoatic 200ND) 溶液, 将混合物在高剪切混合机中乳化 5 分钟。混合物然后被放入带有预热到 50℃ 套子的一升树脂烧瓶。用空气—动力搅拌器对混
20 合物以中等的速度进行搅拌, 一次加入 19.0 克三乙基四胺 (TETA) 在 35.0 克水中的溶液。然后使混合物在 50℃ 下搅拌 4 小时。然后加入 2.5 克含硅酸镁铝、二氧化钛和方英石 (Veegum® Ultra) 的绿土陶土, 和 15.0 克 2% 黄原胶水溶液 (Kelzan®M) 以稳定制剂。然后将该制剂再搅拌约一小时并储存供后面使用。

25 表 1 和 2 所述的制剂用该方法制备。

实施例 2

0.2kg/升 (2.0 磅/加仑) 广灭灵 (clamazone) 胶囊悬浮液 (2.0CS) 制剂 (制剂 E-1) 的大规模制备

在 227 升 (500 加仑) 不锈钢釜中放入 2.38kg (5.24 磅) 20% 聚乙烯醇 (Airvol 203)、2.38kg (2.38 磅) 20% 聚二甲基硅氧烷抗沫剂 (Dow Corning®1500) 水溶液和 0.095kg (0.21 磅) 黄原胶粘度改性剂/稳定剂 (Kelzan®M) 在 129.03kg (284.20 磅) 水中的溶液, 并在 80℃ 下搅拌一小时。
30 然后将溶液冷到 20℃ 并放入 36.32 升 (80 加仑) 批均化器。在均化器运行

时, 在 15—90 秒内通过重力向均化器内加入预混合的 73.25kg (161.34 磅) 工业广灭灵、15.78kg (34.75 磅) 聚亚甲基聚异氰酸苯基酯 (PMIPP, Mondur®MR) 和 15.78kg (34.75 磅) 石油溶剂 (C₉—C₁₅ 芳烃混合物, 闪沸点为 95°C, Armoatic 200) 溶液。使混合物均化 2—3 分钟。完成均化后, 混合物被放入带有预热到 50°C 套子的反应器中。在 30 秒内, 向带套子的反应器中加入由 4.98 千克 (10.97 磅) 三乙基四胺 (TETA) 和 4.98 千克 (10.97 磅) 1,6—己二胺 (HDA) 构成的胺混合物。胺加完后使混合物在 25—50°C 下搅拌 4 小时进行固化。固化结束时加入 16.21 千克 (35.70 磅) 丙二醇和 0.54 千克 (1.19 磅) 黄原胶以稳定制剂。然后将该制剂冷却到 30°C 以下并储存供后面使用。其粘度为 0.187Pa·s (1870 厘泊), 悬浮度为 82%。表 3 和 4 所述的制剂用实施例 2 的方法制备。制剂 A—1 是制剂 A 的大规模形式, 制剂 E—1 是制剂 E 的大规模形式。

制剂 P, 一种 0.3 千克/升 (三磅/加仑) 制剂, 其组成如表 3 和 4 所示, 也用实施例 2 的方法制备。在该制备中, 6.04×10^{-3} 千克 (0.133 磅) 磺化萘钠盐缩合物被加到水相。在约 35°C 固化后, 加入封胶囊后添加剂, 包括剩余的磺化萘钠盐缩合物, 同时继续混合物制剂, 并冷却到室温。然后加入盐酸, 将 pH 从 10.8 调节到 8.9。

在固化步骤后目前较好的做法是继续搅拌制剂直至温度达到约 35°C, 然后加入盐酸将 pH 调节到约 7.8。加入封胶囊后的添加剂, 包括剩余的磺化萘钠盐缩合物, 继续搅拌制剂达 30 分钟以得到均匀的混合物。

在随后的用实施例 1 方法制得制剂 E 中, 其中某些改进是有利的。将水溶液的 pH 调节到 4 可降低 PMPPI 和水之间的副反应 (把溶液冷却到 8—10°C 也可以减少副反应)。也可用全部冷却到 8—10°C 的广灭灵溶液和胺溶液, 以及原始水溶液进行制备。但是, 当水不混溶相中没有溶剂时, 不用低温以避免广灭灵的凝固。

与本发明制剂所用的含异氰酸酯相或含胺相组份不同、用实施例 1 方法制备的其它制剂证明在控制广灭灵的挥发性或制剂的物理稳定性方面是不能令人满意的。表 5 给出了代表性的不能令人满意制剂的组合物。如下所示, 这些制剂中的三个不能适当地控制广灭灵的挥发性。制剂 O 也是太粘稠 (0.636Pa·s (6360 厘泊))。

除了用甲苯二异氰酸酯 (TDI) 代替聚亚甲基聚异氰酸苯基酯 (PMPPI) 外, 制剂 L 与本发明的制剂 A 相同。TDI 在水中的反应活性比 PMPPI 更大, 这导致了不需要的副反应, 在制备该制剂的乳化步骤中产生泡沫。

制剂 M 试图根据成功的制剂, 0.4 千克/升 (四磅/加仑), 用杀虫剂代

替广灭灵来制备杀虫剂的胶囊悬浮液制剂。产生的微胶囊太小，TDI 也产生了泡沫问题。

除了黄原胶粘度改性剂/稳定剂未用于乳化步骤外，制剂 N 与本发明的制剂 A 相同。该方法中制备的制剂 N 所得的微胶囊不仅稍微小些，而且大小不均匀，有聚结的倾向。此外，制剂有不良的物理稳定性，这导致相分离。

可通过两个另外的制剂显示简单地遵照现有技术不能同时得到所需的挥发性降低、物理性质和效能。制剂 V 和 W 通过美国专利 4, 280, 833, 实施例 8 的方法制备。这些制剂的组合物如表 5a 所示。这两种制剂静置时分离，在瓶底形成硬积层，但在振摇后可重新分散。在进行下述实验室挥发性实验时，每个制剂释放的广灭灵至少与标准的 Command®4 EC 除草剂一样多。

本发明制剂和令人不满意制剂的微胶囊的平均大小如表 6 所示。

挥发性研究

用下列方法对广灭灵胶囊悬浮液(CS)挥发性进行实验室研究。进行实验的足量的未消毒表土过两次 14 目的筛子以除去大颗粒和瓦砾。然后使细颗粒过 30—目筛，留下中等大小的颗粒。240 克中等大小的表土以约 1—2 毫米的厚度被均匀地铺在 32.4cm×45.7×1.9cm 托盘中，面积约 27.9cm×41.3cm。从上方的轨道喷雾器中以 2.24×10^{-2} 升水/米² (20 加仑水/英亩) 的量对表土进行喷洒。喷洒的混合物由 20 毫升水中有 0.0712 克活性物质的足量广灭灵试验制剂构成。以 1.0kg 活性组份/公顷的用量对土壤使用广灭灵试验制剂。处理后即刻将土壤封于玻璃罐，直至使用时方打开。

对于每个广灭灵试验制剂，将四根 22mm×300mm 玻璃色谱层析柱，每个在其底部装有粗烧结玻璃屏障，通过底部端与多口空气多支管相连，多支管可同时向许多柱施加等量的空气压力。在四根柱的每根柱内放入 59 克处理过的表土，它可填充约 200 毫米的柱长度。在每个柱的顶端放入适合在 21—26 毫米直径管内固定的聚氨酯发泡塞子。在土壤处理后柱一竖立，来自多口空气多支管的空气流（每分钟每根在 0.75—1.00 升）慢慢地穿过每个柱的土壤，使挥发的广灭灵被收集在聚氨酯发泡塞中。土壤处理和空气流的开始之间的时间约为一小时。空气流持续约 18 个小时。

18 个小时收集后，每个柱的聚氨酯发泡塞被放入 20 毫升塑料注射器中。聚氨酯发泡塞通过将 15 毫升甲醇吸入注射器并通过塞子来彻底萃取，将甲醇萃取液压入烧杯，该过程重复数次。15 毫升样品中 0.04 毫升的等分物用 0.96 毫升甲醇和 1.0 毫升水稀释。该溶液的 0.1 毫升等分物用 R. V. Darger 等报道酶联免疫吸附分析(ELISA) (J. Agr. and Food Chem.,

1991, 39, 813-819) 来分析广灭灵含量。记录每个样品的发泡塞子中广灭灵总含量, 以微克表示, 并与标准的 Command®4 EC 除草剂中广灭灵的含量进行比较。

表 7 的试验结果显示本发明的 CS 制剂在降低广灭灵因挥发而减少广灭灵量上是有效的, 虽然这里所列的所有制剂都能明显地降低挥发性, 从 TETA 和 HDA 混合物制备的制剂 E 和 F 的结果尤为显著, 各自的损失仅为作为标准的 4 EC 广灭灵的损失量的 8% 和 10%。从单个多官能团胺制得的 0.2 千克/升 (2.0 磅/加仑) 制剂、从 TETA 制得的制剂 B 和从 HDA 制得的制剂 D 失去的广灭灵比从混合物制得的制剂失去的广灭灵多两倍。制剂 G 和 H 的挥发损失也比单独使用 HDA 或 DETA (制剂 D 和 K) 的少。因此, 在制备本发明制剂中, 使用 DETA 或 TETA 或两者兼有与 HDA 的混合物, 特别是使用其比率为 3: 1 到 1: 3 的混合物可有出乎意料的减少挥发性的功能。TETA 和 EDA 的混合物的挥发性比单独使用 TETA 的低。但是, 值得注意的是, 制剂 P (0.3 千克/升 (3 磅/加仑) 制剂, 单独使用 DETA) 的挥发性降低与制剂 G 和 H 的一样。

不能令人满意的制剂 L、M 和 N 显然在降低广灭灵的挥发性方面不是很有效。制剂 L 的高挥发性损失 (标准广灭灵 4.0EC 损失的 91%) 表明由三亚乙基四胺 (TETA) 和 TDI 形成的聚合物壁太易于渗透, 让广灭灵进行挥发, 由 PMPPi 和 TETA 或 PMPPi 与 TETA 和 1,6-己二胺 (HDA) 合用形成的壁较不易渗透, 结果由于挥发而损失的广灭灵得以减少。制剂 M 在活性组份是水溶性较差的杀虫剂时有优秀的结果, 但对于广灭灵是完全不可接受的, 其挥发度与标准 4.0 广灭灵 EC 相同。制剂 A 和 N 之间降低广灭灵由于挥发而损失的差别尤其出乎意料, 由于唯一的区别是在制剂 N 封入胶囊前在水溶液中没有黄原胶。黄原胶的功能似乎是不可预见的, 由于制剂 K 和 O 的唯一区别是在封入胶囊 K 前水溶液中有黄原胶。这两个制剂的挥发损失相同, 但制剂 K 的粘度为 $0.364 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (3640 厘泊), 而制剂 O 的粘度为 $0.636 \cdot \text{s}$ (6360 厘泊), 在封入胶囊前水溶液中的 Kelzan®M 和 Kelzan S 黄原胶对制剂的作用没有差别。

根据早先专利的制剂 V 和 W 在控制挥发性上不比 4 EC 制剂更好。

如下进行大田试验来测定对应于标准, Command®4 EC 除草剂, 广灭灵 CS 制剂的挥发性。在两周龄的向日葵 (一种对广灭灵敏感的植物) 田上对制剂 A-1 进行试验。用 12×14 米的格子把土地划成小块。以格线交点为圆心, 在经约 60 厘米的面积上把向日葵秧和别的植物拔掉, 以准备好各小块试验地。格线是一个方向是 12 米, 一个方向是 14 米的矩形。一个重复单位的

边缘与下一个重复单位边缘之间的距离至少为 12 米，这里足以防止重复单位之间相互干扰的距离。在每块土壤暴露的地块上放上 60 厘米直径、两端开口的桶，桶用从废物桶衬里制成的塑料套筒衬垫。每块土地用含 0.12 克活性组份的 10—15 毫升水分散液喷洒。为了使广灭灵的漂失最少，用手持喷雾器在桶内进行喷洒。完成施加后，桶被留在原处，顶部被覆盖约两到三分钟使喷洒物落到土壤的表面。然后把桶移去，使土地对氛围条件敞开。每个试验制剂在三到四个重复单位上进行。为了防止交叉污染，在使用每个新的试验制剂前更换塑料套筒。在处理后 7 天通过首先测量从每块土地的中心到向日葵脱色处的最远距离，然后测量土地中央周围的 45° 间隔处的脱色来评估试验。计算向日葵脱色的面积，然后减去直接处理的面积得到由于广灭灵挥发影响的面积。

对制剂 A—1 的第二试验以相同的方法在向日葵的第二块地上进行，这次用 44 厘米的桶，在 14×14 米的格子进行。测定每个试验制剂中广灭灵从试验位点移动产生影响的总面积。从这些数据计算每个试验制剂与标准 Command®4 EC 相比广灭灵脱色面积的减少百分数。

在第三试验中，制剂 P 被用来进行一系列试验，在有不同环境和土壤条件的不同地理位置上进行。在每种地理位置处种上三英亩土地的向日葵。在向日葵达到 2—6 叶龄时将广灭灵制剂施加到 10'×10' 光秃的地块上。施加的前提条件是土壤应当是潮湿的，但不是湿透的，便于进行挥发。在施加后 7—10 天和第一次显著降雨过程后 10—14 天通过与第一试验所述相同的一般方法来评估。给出的面积是所有位点的总面积；百分数减少是所有位点的平均数。试验结果如表 8 所示，制剂 A—1 与 Command 4 EC 相比广灭灵的影响面积减少到一半，制剂 P 在降低挥发性方面更为明显。

有效性研究

将稗 (*Echinochloa crusgalli*)、费氏狗尾草 (*Setaria taberi*)、金狗尾草 (*Setaria lutescens*)、二色蜀黍 (*Sorghum bicolor*) 和苘麻 (*Abutilon theophrasti*) 的种子种在 25 厘米×15 厘米×7.5 厘米含表土的纤维板上。每个种类在板上种一行，每个板有 5 行。试验制剂的每个施加量有四个重复单位板。通过将足量制剂分散以得到 40 毫升水中有 0.0356 克活性组份来制备每个试验制剂的储存分散液。取出 20 毫升储存分散液，用 20 毫升水作系列稀释得到施加量分别为 0.25, 0.125, 0.0625, 0.0313, 0.0156 和 0.0078kg 活性组份/公顷。试验制剂分散液用设在喷雾柜中的轨道喷雾器以每个施加量向土壤表面进行喷洒。用上述相同用量的标准 Command®4EC 除草剂对板也进行喷洒。每个试验也包括未处理对照。完成喷洒后，将板

放在温室里保持 14 天。此后用肉眼评价杂草的控制百分率。对每个试验制剂和 Command 4 EC 除草剂制剂的杂草控制百分率数据进行回归分析以得到对每个杂草品种有 85% 杂草控制率(ED_{85})时的用量。从这些数据可通过下式来决定试验制剂的相对效能(Command 4 EC 除草剂的相对效能是 1.0)：

$$5 \quad \text{配方的相对效能} = \frac{\text{配方的 } ED_{85}}{\text{Command 除草剂的 } ED_{85}}$$

表 9 显示的试验结果表明制剂 E 在温室中相对不良。如下所示，制剂 E 在大田里很优秀。现尚不能理解在温室和大田里性能的差别。但是，制剂 P 在温室里的性能很优秀，在如下所示的大田里的性能也很优秀。

10 在制剂 A-1 的大田试验中，试验制剂以 $1.12 \times 10^{-4} \text{ kg/米}^2$ (1.0 磅活性组份/英亩)的施加量被喷洒在种有棉花和杂草种子的 3.87×9.14 米(12.7×30)英尺土地的土壤表面(芽前)上。每个被试验的制剂有四个重复单位的地块。通过装有平扇喷嘴的背负式喷雾器来施加试验制剂，其施加体积为 $1.68 \times 10^{-2} - 2.24 \times 10^{-2}$ 升/米² (15-20 加仑/英亩)，喷雾压为 19685.94-21092.09kg/米² (28-30psi)。在试验中的植物种类发芽后的 15 和 30 天来评价地块的杂草控制率。评价棉花植株的漂白、发育障碍和密度下降。表 10 给出了试验结果，显示 CS 制剂对四个试验品种中的三个的效果稍差，基本与 4EC 对棉花的效果等价。(与对棉花作用的相似性是意料之中的，因为该试验从直接施加中得到，未涉及向相邻位点的移动)。

20 在制剂 E 的大田试验中，试验制剂以 0.0125 千克 (0.125 磅)，0.025 千克 (0.25 磅) 和 0.05 千克 (0.5 磅) 活性组份/英亩的施加量被喷洒在种有 8 个不同植物种类的 2.04×3.66 米(6.7×12 英尺)地块的土壤表面(芽前)。每个试验制剂有四个重复单位地块。用装有四个平扇喷嘴的背负式喷雾器施加试验制剂，其释放体积为 2.24×10^{-2} 升/米² (20 加仑/英亩)，喷雾压力为 17576.74kg/米² (25psi)。处理后 20 天评价地块的杂草的控制百分率。表 11 的数据显示 5.60×10^{-5} 千克/米² (0.5 磅活性组份/英亩)的 CS 制剂给出商业性控制(其定义为对所有种类有至少 80% 到 85% 的控制百分数)，无论哪一处，标准给出的商业性控制，但对二色蜀黍除外，其 $5.60 \times 10^{-5} \text{ kg/米}^2$ (0.5 磅/英亩)的用量产生低于控制目标的百分数。

30 表 12 列出了制剂 P 和 4EC 的大田试验结果，两者的施加量都是 $9.86 \times 10^{-5} \text{ kg/米}^2$ (0.88 磅/英亩)，芽前施加。很显然，大多数 4 EC 制剂得到商业性控制的情况下，制剂 P 也是这样的结果。胶囊化制剂 P 对棉花的作用则是微不足道的。

表 13 报道了制剂 P 的另一个大田试验，也是芽前施加，它显示 5.60×10^{-5} 千克/米²（0.5 磅/英亩）的胶囊化制剂可控制除了二色蜀黍之外的所有种类。

如上所述，在胶囊化和固化后加入稳定剂对制剂的挥发性或效果没有影响。它们被加入来稳定制剂并调节粘度。较好的是本发明的每个制剂的悬浮度都大于 70%，粘度为 0.17-3.8Pa·s（1700—3800 厘泊），100 目湿润的筛分析大于 99.95%。

应当明白从这里所述的特定的技术方案可有各种不背离由权利要求书限定的本发明的精神或构思的变化。这些变化包括一些混合物，其中本发明的胶囊化广灭灵与一种或多种胶囊化或没有胶囊化的其它除草剂，如，伏草隆或磺酰唑草酮（sulfentrazone）都是组成混合物的一部分。

表 1
广灭灵胶囊悬浮液(CS)制剂的制备
(组份和用量)

制剂 (kg/升)	重量(克)					
组份	A(0.15)	B(0.2)	C(0.15)	D(0.2)	E(0.2)	F(0.2)
水溶液						
水	430.7	493.00	430.70	493.00	493.00	493.00
PVA	4.0	4.58	4.00	4.58	4.58	4.58
黄原胶(活性组份)	0.3	0.35	0.30	0.35	0.35	0.35
抗沫剂(活性组份)	1.8	2.06	1.80	2.06	2.00	2.06
异氰酸酯溶液						
广灭灵	140.0	280.00	140.00	280.00	280.00	280.00
石油溶剂	30.0	60.00	30.00	60.00	60.00	60.00
PMPPI	30.0	60.00	30.00	60.00	60.00	60.00
胺溶液						
TETA	19.0	38.00	-	-	19.00	9.50
HDA	-	-	19.00	30.00	19.00	28.50
水	35.0	62.00	31.00	70.00	62.00	62.00
胶囊化后稳定剂						
绿土	2.5	-	-	-	-	-
在水中	14.7					
丙二醇	-	19.60	9.00	18.00	9.00	18.00
黄原胶(活性组份)	0.3	0.40	1.00	2.00	1.00	2.00

PVA-Airvol®203 聚乙烯醇

黄原胶—Kelzan[®]M 和 Kelzan S 黄原胶，区别处在于 S 经表面处理而易于分散。除了在制剂 A、C、D、F 和 H 中的胶囊化后外 M 用于所有情况。

抗沫剂—Dow Corning[®]1500 是 100% 聚二甲基硅氧烷。Dow Corning 1520 是 20% 溶液；所显示的量是活性组份 (a.i.)，1500 用于制剂 A 和 C；1520 用于其它制剂。

石油溶剂—芳族 200，C₉—C₁₅ 芳烃的混合物，闪沸点为 95℃。用于制剂 A 的溶剂已除去萘。

PMPPPI—Mondru[®]MR 聚亚甲基聚异氰酸苯基酯。

TETA—三亚乙基四胺。

HDA—1,6—己二胺。

绿土—Veegum[®]Ultra 陶土，由硅酸镁铝构成，并有二氧化钛和方英石存在。

表 1(续)

广灭灵胶囊悬浮液 (CS) 制剂的制备

(组份和用量)

制剂 (kg/升)	重量 (克)				
	G(0.2)	H(0.2)	I(0.2)	J(0.2)	K(0.2)
组份					
水溶液					
水	493.00	493.00	430.70	493.00	493.00
PVA	4.6	4.6	4.58	4.58	4.58
黄原胶 (活性组份)	0.4	0.4	0.35	—	0.35
抗沫剂性 (活性组份)	2.1	2.06	2.06	2.06	2.06
异氰酸酯溶液					
广灭灵	280.00	280.00	280.00	280.00	280.00
石油溶剂	60.0	60.00	60.00	60.00	60.00
PMPPPI	60.0	60.00	60.00	60.00	60.00
胺溶液					
EDA	—	—	7.6	7.6	—
TETA	—	—	30.4	30.4	—
DETA	11.20	19.00	—	—	38.00
HDA	19.00	19.00	—	—	—
水	69.8	62.00	62.00	62.00	62.00
胶囊化后稳定剂					
绿土	—	—	—	—	—
在水中					
丙二醇	—	41.00	19.60	19.60	19.60
黄原胶 (活性组份)	—	1.00	0.40	0.40	0.40

EDA—1,2 乙二胺。

DETA—二亚乙基三胺。

表 2
广灭灵胶囊悬浮液(CS)制剂
(组份和重量/重量百分数)

	百分数(重量/重量)					
制剂(kg/升)	A(0.15)	B(0.2)	C(0.15)	D(0.2)	E(0.2)	F(0.2)
组份						
广灭灵	19.77	27.45	20.09	27.45	27.72	27.45
封胶囊聚合物						
PMPPi	4.24	5.88	4.31	5.88	5.94	5.88
HDA	-	-	2.72	2.94	1.88	2.79
TETA	2.68	3.73	-	-	1.88	0.93
聚乙烯醇	0.56	0.45	0.57	0.45	0.45	0.45
石油溶剂	4.24	5.88	4.31	5.88	5.94	5.88
聚二甲基硅氧烷抗沫剂	0.25	0.20	0.26	0.20	0.20	0.20
黄原胶-粘度改性剂/ 稳定剂	0.08	0.07	0.19	0.23	0.13	0.23
丙二醇稳定剂		1.92	1.29	1.77	0.89	1.77
绿土-粘度改性剂	0.35	-	-	-	-	-
水	67.83	54.42	66.26	55.20	54.95	54.42
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

5

表 2(续)
广灭灵胶囊悬浮液(CS)制剂
(组份和重量/重量百分数)

	百分数(重量/重量)				
制剂(千克/升)	G(0.2)	H(0.2)	I(0.2)	J(0.2)	K(0.2)
组份					
广灭灵	28.00	26.7	27.45	27.45	27.45
封胶囊聚合物					
PMPPi	6.00	5.70	5.88	5.88	5.88
EDA	-	-	0.75	0.75	
TETA	-	-	2.98	2.98	
DETA	1.12	1.80	-	-	3.73
HDA	1.90	1.80	-	-	-
聚乙烯醇	0.46	0.44	0.45	0.45	0.45
石油溶剂	6.00	5.70	5.88	5.88	5.88
聚二甲基硅氧烷抗沫剂	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20
黄原胶-粘度改性剂/ 稳定剂	0.04	0.13	0.07	0.04	0.07
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
丙二醇稳定剂	-	4.67	1.92	1.92	1.92

水	56.27	52.86	54.42	54.45	54.42
---	-------	-------	-------	-------	-------

表 3
广灭灵 CS 制剂的大规模制备
(组份和用量)

制剂(千克/升)	重量[千克(磅)]		
	A-1(0.15)	E-1(0.2)	P(0.3)
组份			
水溶液			
水	101.17(222.85)	129.03(284.20)	124.58(274.4)
PVA	0.908(2.000)	2.38(5.24)	2.29(5.05)
黄原胶	0.136(0.300)	0.095(0.21)	0.10(0.22)
抗沫剂	0.41(0.900)	1.08(2.38)	1.95(4.30)
异氰酸酯溶液			
广灭灵	31.78(70.000)	73.25(161.34)	131.57(289.8)
石油溶剂	6.81(15.000)	15.78(34.75)	14.16(31.2)
PMPPI	6.81(15.000)	15.78(34.75)	28.38(62.5)
胺溶液			
TETA	4.31(9.500)	4.98(10.97)	
HDA	—	10.97	
DETA	—	—	18.16(40.0)
水	17.500	40.50	
胶囊化后的添加剂			
丙二醇	—	35.70	39.8
黄原胶	—	0.54(1.19)	11.89(26.2)*
绿土	1.250	—	—
杀菌剂 A ¹	0.004(0.009)	—	—
杀菌剂 B ²	0.177	—	—
杀菌剂 C ³	—	—	0.18(0.4)
萘磺酸钠 ⁴	—	—	5.3
浓 HCl 水溶液	—	—	10.14(22.33)
两性表面活性剂 ⁵	—	—	26.0

- 5 ¹Dowcide®A(邻苯基酚盐四水合物)
 ²Legend®MK(2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮混合物)
 ³Proxel®(1,2-苯并异噻唑啉-3-酮)
 ⁴磺酸化的萘缩合物的钠盐
 ⁵Mirataine™H2C-HA(月桂基亚氨基二丙酸钠)

10 *1.9wt%分散液。

表 4
广灭灵 CS 制剂的大规模制备
(组份和重量/重量百分率)
百分数(重量/重量)

制剂 组份	A-1	E-1	P
广灭灵	19.74	25.93	35.02
胶囊化聚合物			
PMPPI	4.23	5.59	7.55
HDA	-	1.76	-
TETA	2.68	1.76	-
DETA	-	-	4.83
聚乙烯醇	0.56	0.84	0.61
石油溶剂	4.23	5.59	3.77
聚二甲基硅氧烷-抗沫剂	0.25	0.38	0.53
黄原胶-粘度改性剂/稳定剂	0.09	0.23	0.09
丙二醇稳定剂	-	5.74	4.81
绿土-粘度改性剂	0.37	-	-
杀菌剂	0.05	-	0.05
萘磺酸钠缩合物	-	-	0.65
浓 HCl 水溶液	-	-	2.70
两性表面活性剂	-	-	0.94
水	67.80	52.18	38.45
总计	100.00	100.00	100.00

表 5
不能令人满意的广灭灵 CS 制剂
(组份和重量/重量百分率)

制剂 组份	百分数(重量/重量)			
	L	M	N	O
广灭灵	20.38	30.43	20.38	27.45
胶囊化聚合物				
PMPPI	--	--	4.37	5.88
TDI	4.37	1.73	-	-
TETA	2.77	-	2.77	
DETA	-	0.73	-	3.73
EDA	-	0.15	-	-
聚乙烯醇	0.58	2.72	0.58	0.45
石油溶剂	4.37	-	4.37	5.88
聚二甲基硅氧烷-抗沫剂	0.26	0.28	0.26	0.20
黄原胶-粘度改性剂/稳定剂	0.04	-	-	0.04
丙二醇稳定剂	-	-	-	1.92
水	67.23*	63.96	67.27*	54.45*
总计	100.00	100.00	100.00	100.00

TDI 是甲苯二异氰酸酯

5 DETA 是二亚乙基三胺

EDA 是 1,2-乙二胺

*在制剂制备好以后将 10 毫升 10%黄原胶的丙二醇溶液加入以稳定制剂。

表 5a
不能令人满意的广灭灵 CS 制剂
(组份和重量/重量百分率)

制剂 组份	重量(克)		百分数(重量/重量)	
	V	W	V	W
广灭灵	300.0	300.0	34.9	49.0
胶囊化聚合物				
PMPPI	22.5	22.5	2.6	3.7
HDA (40%)	24.8	24.8	2.9	4.0
Reax 88B®	11.6	5.7	1.3	0.9
丙二醇稳定剂	25.7	25.7	3.0	4.2
水	476.0	476.0	55.3	38.2
总计	100.00	100.00	100.00	100.00

HDA 是 1,6-己二胺

5 Reax 88B®是木质素磺酸钠。

表 6
广灭灵 CS 制剂中微胶囊的平均粒径

制剂	平均粒径(微米)	制剂	平均粒径(微米)
A	26	J	11
B	21	K	17
C	16	L	14
D	18	M	2
E	15	N	9
F	15	O	7
G	23	P	14
H	12	V	21
I	12	W	17

用 Malvern Master 粒度计 MS20 测量平均粒径。

10

表 7

与来自标准 Command®4 EC 除草剂广灭灵的挥发性相比，来自 CS 制剂广灭灵的挥发性

制剂	收集的广灭灵(微克)	4.0EC 的百分数
A	28	32
B	30	33
C	17	19
D	20	22
E	8	8
F	9	10
G	15	14
H	13	14
I	21	15
J	23	17
K	24	17
L	81	91
M	*	110
N	56	62
O	22	16
P	14	14
V	110	103
W	126	114
标准 4.0EC	90—93	100

*用不同的试验方法测定挥发性。

5

表 8

与 Command®4 EC 除草剂相比，

CS 制剂的广灭灵在大田研究中对向日葵的挥发性作用

制剂(试验序号) 向日葵脱色的面积(厘米²) 由挥发引起的脱色面积的减少百分数

A-1 (1)	6578	49.0
Command 4 EC	12904	
A-1 (2)	17449	52.8
Command 4EC	37004	
P	256334	67.5
Command 4 EC	788721	

表 9

与 Command®4 EC 除草剂相比，
来自 CS 制剂广灭灵在温室研究中对杂草种类的相对效力

5

相对效力

制剂	稗	费氏狗尾草	金狗尾草	二色蜀黍	狗尾草	苘麻
A	0.70	0.54	0.35	0.66	--	0.69
D	0.50	0.59	1.02	0.40	--	0.36
E	0.19	0.28	*	*	--	0.34
P	0.63	0.54	--	0.95	0.95	0.90

*太小以致于在试验比率处监测不到。

表 10

与 Command®4 EC 除草剂广灭灵相比广灭灵 CS 制剂

10

A-1 在大田研究中的效用

15DAE¹ 和 30DAE 的控制百分数

制剂	阿拉伯高粱		狗牙草		牵牛花		决明	
	15	30	15	30	15	30	15	30
A-1	68	54	0	1	72	54	26	--
4.0EC	85	56	20	55	66	70	21	--

对棉花的作用

	漂白百分数		站立减少数	矮小
	15	30		
A-1	0.7	0.5	无	无
4.0EC	0.7	0.7	无	无

¹DAE 是被试验植物发芽后的天数。

15

施加量是 $1.12 \times 10^{-4} \text{kg/米}^2$ (1.0 磅活性物质/英亩)。

表 11

与 Command®4EC 除草剂相比广灭灵 CS 制剂 E

在大田研究中对某些杂草的效用

控制百分数

5	植物种类	施加量 (千克活性物质/米 ² (磅活性物质/英亩))					
		5.6×10 ⁻⁵ (0.5)		2.8×10 ⁻⁵ (0.25)		1.4×10 ⁻⁵ (0.125)	
	制剂	E	4EC	E	4EC	E	4EC
	稗	100	100	98	99	91	97
	费氏狗尾草	100	100	98	98	95	96
	金狗尾草	95	93	50	57	50	35
	绿仓谷	99	100	83	95	53	68
	二色蜀黍	73	90	33	53	33	35
	约翰逊草	100	100	93	97	85	93
	春小麦	55	60	18	26	8	9
	苘麻	100	100	93	96	85	93
	杂草						
	平均 ²	95	97	77	83	68	71

¹ 施加于芽前土地的制剂。² 苘麻和春小麦不包括于平均的杂草类里。在处理后的第 20 天来测定控制百分数。

10

表 12

与 Command®4EC 除草剂相比广灭灵 CS 制剂 P 在大田研究中对杂草的效用

控制百分数

植物种类	15DAT		30DAT		60DAT	
	P	4EC	P	4EC	P	4EC
苘麻	95.0	95.0	97.5	97.55	--	--
多刺黄花稔	89.3	90.5	83.6	90.7	77.3	88.5
美洲地锦草	--	--	95.0	98.0	--	--
苍耳	58.8	72.5	58.8	59.4	87.5	93.5
阔叶臂形草	100.0	100.0	100.0	100.0	95.0	95.0
约翰逊草秧苗	--	--	96.0	97.0	--	--
马大蟋蟀草	--	--	95.5	99.0	100.0	100.0
牵牛花	93.0	95.2	82.9	89.5	78.4	88.5

裂叶牵牛花	92.1	95.0	88.0	91.0	57.0	77.0
全缘牵牛花	73.9	70.9	73.9	71.6	66.9	73.0
牵牛花属	--	--	95.7	99.3	99.0	99.0

对棉花的作用(百分数)

	15DAT		30DAT		60DAT	
	P	4EC	P	4EC	P	4EC
制剂						
密度减少	0	0	0	0	0	0
矮小	0.5	0.2	1.1	3.0	0	0
脱色	1.8	5.9	1.7	4.9	0	0.2

DAT 是处理后的天数。

两种制剂的施加量都是 9.86×10^{-5} 千克活性组分/米² (0.88 磅活性组份/英亩)。

表 13

与 Command®4EC 除草剂相比广灭灵 CS 制剂 P

在大田研究中对某些杂草的作用

10

控制百分数

植物种类	植物种类 施加量 (千克/米 ² (磅活性物质/英亩))							
	2.8×10 ⁻⁵ (0.25)		5.6×10 ⁻⁵ (0.50)		8.4×10 ⁻⁵ (0.75)		1.12×10 ⁻⁴ (1.00)	
制剂	P	4EC	P	4EC	P	4EC	P	4EC
反枝苋	73.8	88.8	92.3	97.5	100.0	100.0	100.0	100.0
苘麻	85.0	88.8	91.0	98.3	97.0	99.8	98.0	100.0
一般稗	92.3	95.0	97.3	100.0	100.0	100.0	99.8	100.0
费氏狗尾草	92.5	96.3	98.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
二色蜀黍	65.0	73.8	76.3	96.0	91.3	97.3	94.5	100.0

¹ 施加于芽前土地的制剂。

在处理第 18 天测定控制百分率。