

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A01N 25/04

A01N 53/00 A01N 43/653

A01N 43/40 A01N 37/26

B65D 65/38

/(A01N25/04,53:00,

43:653,43:40,

37:26)

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95194491.6



[43] 授权公告日 2003 年 5 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1108098C

[22] 申请日 1995.7.6 [21] 申请号 95194491.6

[30] 优先权

[32] 1994. 8. 3 [33] GB [31] 9415690.8

[32] 1995. 5. 11 [33] GB [31] 9509559.2

[86] 国际申请 PCT/GB95/01604 1995.7.6

[87] 国际公布 WO96/03871 英 1996.2.15

[85] 进入国家阶段日期 1997.2.3

[71] 专利权人 曾尼卡有限公司

地址 英国英格兰伦敦

[72] 发明人 R·R·兰德哈姆 R·H·索姆

[56] 参考文献

JP-A-54-92630 1979.07.23 A01N17/08

JP-A-62-201803 1987.09.05 A01N25/10

US5139152A 1992.08.18 A01N25/04

审查员 杨 明

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵 红 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 凝胶制剂

[57] 摘要

本发明提供一种包含下列组分的凝胶制剂: a. 农药(杀菌剂、除草剂、杀虫剂、助剂、增效剂或渗透剂); b. 具有 10 至 400m²/g 范围内的表面积的颗粒状无机填料, 所述填料的表面具有亲水特点; c. 具有极性基团的活化剂, 它能够与组分 b 相互作用产生凝胶; 和任选的 d. 稀释剂。

ISSN 1008-4274

1. 一种包含装在水可溶或水可分散袋中的凝胶制剂的容器化体系,所述的凝胶制剂包含下列组分: a. 农用化学品; b. 具有 10 至 400m²/g 范围内的表面积的颗粒状无机填料, 该颗粒状无机填料是火焰水解的 (flame hydrolysed) 二氧化硅, 所述填料的表面具有亲水特点; c. 具有极性基团的活化剂, 它能够与组分 b 相互作用产生凝胶, 该活化剂是式 $R(O(CHR^4))_p)_nX$ 的化合物, 其中 p 是从 2 至 4 的整数; n 是 0 或从 1 至 200 的整数; R⁴ 是氢或甲基; R 是氢、烷基、链烯基、炔基、任选由烷基、链烯基、炔基、苯基链烯基、苯基炔基或苯烷基取代的苯基, 糖基产物或天然产物; 其中前述的 R 基团任选由 CO₂R¹、O₂CR¹ 或 NR¹R² 取代; X 是氢、羟基、烷基、烷氧基、链烯基、炔基、苯基、CO₂T¹ 或 NR¹R²; X 的脂族或芳族基团任选由 CO₂R¹、O₂CR¹、NH₂、NHR¹ 或 NR¹R² 取代; R¹ 和 R² 独立地是烷基、苯基或苯烷基; 且 T¹ 是氢或碱金属; 或 R 是取代的甲硅烷氧基亚烷基(siloxyaalkylenyl); 和任选的 d. 稀释剂, 其中该凝胶制剂含有按重量计 1-90% 的农用化学品(a), 按重量计 1-20% 的颗粒状无机填料(b), 按重量计 1-50% 的活化剂(c), 任选的按重量计 2-80% 的溶剂(d)。

2. 权利要求 1 中所要求保护的容器化体系, 其中颗粒状无机填料具有 100 至 400m²/g 范围内的表面积。

3. 权利要求 1 中所要求保护的容器化体系, 其中活化剂是式 $R(O(CHR^4))_p)_nOH$ 化合物, 其中 CHR⁴ 基是相同或不同的, 且 O(CHR⁴)_p 基是相同或不同的, 且其中 R 是氢、C₈₋₂₄ 烷基、C₈₋₂₄ 链烯基、C₈₋₂₄ 炔基或任选由烷基、链烯基、炔基、苯基(C₂₋₄)链烯基、苯基(C₂₋₄)炔基或苯基(C₁₋₄)烷基取代的苯基; R⁴ 是氢或甲基; p 是从 2 至 4 的整数; 且 n 是 0 或从 1 至 50 的整数。

4. 权利要求 1 中所要求保护的容器化体系, 其中活化剂是式 R-G-X 化合物, 其中 R 是氢、烷基、链烯基、炔基、任选由烷基、链烯基、炔基、苯基链烯基、苯基炔基或苯烷基取代的苯基, 糖基产物或天然产物; 其中前述的 R 基团任选由 CO₂R¹、O₂CR¹ 或 NR¹R² 取代; X 是氢、羟

基、烷基、烷氧基、链烯基、炔基、苯基、 CO_2T^1 或 NR^1R^2 ; X 的脂族或芳族基团任选由 CO_2R^1 、 O_2CR^1 、 NH_2 、 NHR^1 或 NR^1R^2 取代; R^1 和 R^2 独立地是烷基、苯基或苯烷基; T^1 是氢或碱金属; 或者 R 是取代的甲硅烷氧基亚烷基; 且 G 是 1-200 个分别选自 OCH_2CH_2 、 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 和 $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 的亚烷基氧基基团。

5 5. 权利要求 1 中所要求保护的容器化体系, 其中活化剂是式 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{N}^+\text{Y}^-$ 化合物, 其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 独立地是烷基, 且 Y^- 是适合的阴离子。

10 6. 权利要求 1 至 5 之任一项所要求保护的容器化体系, 其中农用化学品是杀菌剂、除草剂、杀虫剂、助剂、增效剂或渗透剂。

7. 权利要求 1 至 5 之任一项所要求保护的容器化体系, 其中该凝胶制剂含有按重量计 10-80% 的农用化学品(a), 按重量计 2-10% 或 1-4% 的颗粒状无机填料(b), 按重量计 5-25% 的活化剂(c), 任选的按重量计 5-50% 的溶剂(d)。

15 8. 权利要求 1 所要求保护的容器化体系, 其中含有包括水可溶或水可分散的杀菌剂、除草剂或杀虫剂的凝胶制剂, 所述容器化体系中所装在一个共同的密封口与第二个袋连在一起, 而第二个袋中装有助剂、增效剂或渗透剂的凝胶制剂的水可溶或水可分散的。

凝胶制剂

本发明涉及凝胶制剂，所述制剂是水可分散的，尤其用于加工农用
5 化学品。

US5139152 公开了包含危险物质、表面活性剂和凝胶剂的制剂。虽然人们希望的是在室温下制备制剂，但 US5139152 中的所有实施例均涉及的是在增高的温度下制备的制剂。EP-A-0347222 公开了水可溶或是水可分散材料被膜的液体。

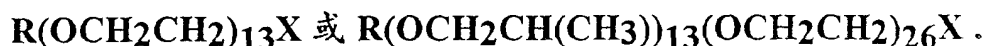
10 本发明提供包含下列组分的凝胶制剂： a.农用化学品； b.具有 10 至 $400\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的表面积的颗粒状无机填料，所述填料的表面具有亲水特点； c.具有极性基团的活化剂，它能够与组分 b 相互作用产生凝胶；和任选的 d.稀释剂。如果凝胶制剂与水混合，颗粒状无机填料的使用会使凝胶制剂得到充分的分散。

15 本发明制剂适合装在水可溶或是水可分散材料的小袋中。

极性基团是例如非离子羟基或烷氧基（如亚烷基氧基，特别是亚乙基氧基或亚丙基氧基）。

一方面，活化剂是式 $\text{R}(\text{O}(\text{CHR}^4)_p)_n\text{X}$ 的化合物，其中 p 是从 2 至 4 的整数； n 是 0 或从 1 至 200 的整数； R^4 是氢或甲基； R 是氢、烷
20 基、链烯基、炔基、苯基（任选由烷基、链烯基、炔基、苯基链烯基、苯基炔基或苯烷基取代），糖基产物或天然产物（如木质素或纤维素）；其中前述的 R 基团任选由 CO_2R^1 、 O_2CR^1 或 NR^1R^2 取代； X 是氢、羟基、烷基、烷氧基、链烯基、炔基、苯基、 CO_2T^1 或 NR^1R^2 ； X 的脂族或芳族基团任选由 CO_2R^1 、 O_2CR^1 、 NH_2 、 NHR^1 或 NR^1R^2
25 取代； R^1 和 R^2 独立地是烷基、苯基或苯烷基；且 T^1 是氢或碱金属；或 R 是取代的甲硅烷氧基亚烷基（siloxylalkylenyl）。

对于式 $\text{R}(\text{O}(\text{CHR}^4)_p)_n\text{X}$ 的化合物， CHR^4 基是相同或不同的，且 $\text{O}(\text{CHR}^4)_p$ 基是相同或不同的。另外，式 $\text{R}(\text{O}(\text{CHR}^4)_p)_n\text{X}$ 化合物可以由 $\text{R}-\text{G}-\text{X}$ 代表，其中 R 和 X 如上所定义，G 是 1 - 200 个独立地
30 选自包含 OCH_2CH_2 、 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 和 $\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 的亚烷基氧基。因此，所述的化合物是，例如，



在另一更优选的方面中, $(\text{CHR}^4)_p$ 基分别选自: CH_2CH_2 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 和 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 。

- 5 另一方面, 活化剂是式 $\text{R}(\text{O}(\text{CHR}^4)_p)_n\text{X}$ 化合物, 其中 $(\text{CHR}^4)_p$ 基独立地选自包含 CH_2CH_2 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 和 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ 的基团; n 是 0 或从 1 至 200 的整数; R 是氢、烷基、链烯基、炔基、苯基 (任选由烷基、链烯基、炔基、苯基链烯基、苯基炔基或苯烷基取代), 糖基产物或天然产物 (如木质素或纤维素); 其中前述的 R 基团任选由
- 10 CO_2R^1 、 O_2CR^1 或 NR^1R^2 取代; X 是氢、羟基、烷基、烷氧基、链烯基、炔基、苯基、 CO_2T^1 或 NR^1R^2 取代; X 的脂族或芳族基团任选由 CO_2R^1 、 O_2CR^1 、 NH_2 、 NHR^1 或 NR^1R^2 取代; R^1 和 R^2 独立地是烷基、苯基或苯烷基; 且 T^1 是氢或碱金属; 或 R 是取代的甲硅烷氧基亚烷基。 (因此, 所述的化合物是, 例如,
- 15 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_{30}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{X}$ 、
 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{13}\text{X}$ 或 $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_{13}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{26}\text{X}$ 。)

- 再一方面, 活化剂是式 $\text{R}(\text{O}(\text{CHR}^4)_p)_n\text{OH}$ 化合物, 其中 CHR^4 基是相同或不同的, 且 $\text{O}(\text{CHR}^4)_p$ 基是相同或不同的, 且其中 R 是氢、 $\text{C}_8 - 24$ 烷基、 $\text{C}_8 - 24$ 链烯基、 $\text{C}_8 - 24$ 炔基或苯基 (任选由烷基、
- 20 链烯基、炔基、苯基 ($\text{C}_2 - 4$) 链烯基、苯基 ($\text{C}_2 - 4$) 炔基或苯基 ($\text{C}_1 - 4$) 烷基取代); R^4 是氢或甲基; p 是从 2 至 4 的整数; 且 n 是 0 或从 1 至 50 的整数。

再一方面, 活化剂是式 $\text{R}(\text{O}(\text{CHR}^4)_p)_n\text{OH}$ 的化合物, 其中 p 是 2。

- 另一方面, 活化剂是式 $\text{R}(\text{O}(\text{CHR}^4)_p)_n\text{OH}$ 的化合物, 其中 n 是 10
- 25 至 50 范围内的整数。

优选 R 是烷基、链烯基、或苯基 (任选由苯基 ($\text{C}_2 - 4$) 链烯基或苯基 ($\text{C}_1 - 4$) 烷基取代)。

再一方面, 活化剂是式 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CHOR}^5)_m\text{H}$ 的化合物, 其中 m 是从 1 至 30 的整数; R^5 是氢或 COR^6 ; 且 R^6 是 ($\text{C}_1 - 4$) 烷基。

- 30 具有极性基团的、能够与组分 b 相互作用的活化剂包括阳离子表面活性剂, 特别是式 $\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{N}^+\text{Y}^-$ 的化合物, 其中 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 独立地是烷基, 且 Y^- 是适合的阴离子 (如氯、溴或碘)。

除非另有指明，烷基优选直链或支链形式、含有 1 至 24 个碳原子，特别是 1 至 6 个，例如 1 至 4 个碳原子。烷基是例如甲基、乙基、正丙基、异丙基或正丁基。

链烯基、炔基优选直链或支链形式的、含有 6 至 24 个，特别是 10 至 20 个碳原子。链烯基是例如亚麻基、亚油基、licosenoyl、顺 13 - 二十二碳烯基、棕榈酰基、油烯基或十一碳烯基。

碱金属是钠或钾。

取代的甲硅烷氧基亚烷基包括 $(R^7SiO)_2R^8Si(CH_2)_qO(CHR^4)_pX$ ，其中 $(CHR^4)_p$ 和 X 部分如上所定义， R^7 和 R^8 独立地是 $(C_1 - 6)$ 烷基且 q 是从 1 至 10 的整数。

糖基优选是呋喃糖苷或吡喃糖苷（如山梨糖、sorbitose、葡萄糖、果糖或甘露糖），其中 6 - 羟基被长链脂肪酸（如月桂酸、硬脂酸、油酸、棕榈酸、倍半油酸或十八烯酸）酯化，且任选糖的一个或更多另外的羟基被 G - X 所替代，其中 X 如上所定义，且 G 是 1 - 200 个独立地选自包含 OCH_2CH_2 、 $OCH_2CH(CH_3)$ 和 $OCH(CH_3)CH_2$ 的氧基亚烷基。

亚烷基是包含一或多个亚甲基（即 CH_2 ）的烷基链。此亚烷基链任选由甲基取代。

式 $R(O(CHR^4)_p)_nX$ 的活化剂是例如以商标名 PLURONIC（BASF 的产品）或 SYNPERONICPE（ICI 的产品）出售的商品。 $R(O(CHR^4)_p)_nX$ 的活化剂包括 SOPROPHORBSU、SYNPERONICNP15、SYNPERONICA4、SYNPERONICNPE1800、BRIJ96、SOPROPHORS25、SOPROPHORS40、PEG400、SPAN20、SPAN40、SPAN60、SPAN65、SPAN80、SPAN83 和 SPAN85。式 $R^9R^{10}R^{11}R^{12}N^+Y^-$ 的活化剂包括 ARQUAD16/50。

农用化学品包括活化成分如除草剂{如苯并-2,1,3-噻二嗪-4-酮-2,2-二氧化物（例如苯达松），激素除草剂（例如苯氧链烷酸如 2 甲 4 氯、酞硫杀、2,4 滴丙酸、2,4,5 - 涕、2 甲 4 氯丁酸、2,4 - 滴 2,4 - 滴丁酸、2 甲 4 氯丙酸、绿草定、氟草烟或 clopyralid 或其衍生物（例如其盐、酯或酰胺））1,3-二甲基吡唑衍生物（例如苄草唑、吡唑特或吡草酮），二硝基苯酚或其衍生物（例如特乐酚、地乐酚或其酯或地乐酯），二硝基苯胺（例如敌禾胺、氟乐灵、烯氟乐灵、二甲戊乐灵或黄草清），

- 芳基脲（如敌草隆、伏草隆、甲氧隆、草不隆、异丙隆、绿麦隆、枯草隆、利谷隆、绿谷隆、氯溴隆、daimuron 或噻唑隆），苯氨基甲酰基氧基苯基氨基甲酸酯（如甜菜宁或甜菜安），2-苯吡嗪-3-酮（如杀草敏或吡草灭），尿嘧啶（如环草定、除草定或特草定），三嗪（如莠去津、
- 5 西玛津、叠氮津、草净津、扑草净、戊草净、西草净、去草净），硫逐磷酸酯（如戊草净、地散磷或克蔓磷），硫代氨基甲酸酯（如苣草丹、环草特、灭草猛、禾草特、禾草丹、丁草特、丙草丹、野麦畏、燕麦敌、禾草畏、仲草丹、吡草特或吡草丹），1,2,4-三嗪-5-酮（如甲苯嗪或赛克津），苯甲酸（如 2,3,6-草芽平、麦草畏或豆科威），酰苯胺（如丙
- 10 草胺、丁草胺、甲草胺、毒草胺、敌稗、吡草胺、异丙甲草胺、乙草胺或 dimethachlor），二卤苄腈（如敌草腈、伴地农或碘苄腈），卤代链烷酸除草剂（如茅草枯、三氯乙酸或其盐），二苯醚（如乳氟禾草灵、乙羧氟草醚或其盐或酯，除草醚、甲羧除草醚、三氯羧草醚或其盐或酯、乙氧氟草醚、氟磺胺草醚、草枯醚或 chlomethoxyfen），芳氧基苯氧丙
- 15 酸酯（如氟甲草或其酯（如甲酯）），吡氟禾草灵或其酯、吡氟氯木灵或其酯、喹禾灵或其酯、噁唑禾草灵或其酯（如乙酯）），环己二酮（如枯杀达或其盐、稀禾定、噻草酮、肟草酮、烯草酮），磺酰脲（如绿黄隆、密黄隆、甲黄隆或其酯、苄嘧黄隆或其酯（如 DPX - M6313）、氯嘧黄隆或其酯（如乙酯）、氟嘧黄隆或其酯（如甲酯）、2-[3-(4-甲
- 20 氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪基)-3-甲脒基-磺酰基]苯甲酸或其酯（如甲酯）、苯黄隆或吡嘧黄隆），咪唑啉二酮除草剂（如灭草喹、咪草酯、灭草烟或咪草烟），芳基酰苯胺除草剂（如麦草伏或其酯、新燕灵或吡氟草胺），氨基酸除草剂（如草甘膦或草铵膦或其盐或酯、草硫磷或双丙氨酰膦），有机砷除草剂（如甲肿钠（MSMA），酰胺衍生物除草剂（如草萘胺、
- 25 拿草特、长杀草、tebutam、溴丁酰草胺、异噁草胺、萘丙胺或抑草生），三酮（如 sulcotrione），其它除草剂（如甜菜味、环庚草醚、草吡唑或其盐如硫酸甲酯、异噁草酮、噁草酮、杀草全、燕麦灵、灭草环、氟咯草酮、二氯喹啉酸、氟硫草定或苯噻草胺）或触杀除草剂（如双吡啶阳离子除草剂例如活性成分是对草快或敌草快的除草剂），杀虫剂{如拟
- 30 除虫菊酯（如苄呋菊酯、高氟戊菊酯、溴氟菊酯、氯氟菊酯、七氟菊酯，对鱼安全的拟除虫菊酯，例如，醚菊酯、天然除虫菊酯、四甲菊酯、右旋反丙烯菊酯、五氟苯菊酯、炔酮菊酯或 5-苄基-3-呋喃基-甲基-(E)-

- (1R,3S)-2,2-二甲基-3-(2-氧代硫杂环戊烯-3-基亚甲基)环丙烷羧酸酯), 有机磷(如克线磷、虫螨消、甲基对硫磷、谷硫磷、甲基内吸磷、庚烯磷、甲基乙拌磷、克线磷、久效磷、丙溴磷、三唑磷、甲胺磷、乐果、磷胺、马拉硫磷、毒死蜱、伏杀磷、特丁三九一一、丰索磷、地虫磷、
- 5 甲拌磷、辛硫磷、甲基虫螨磷、虫螨磷、杀螟硫磷或地亚农), 氨基甲酸酯杀虫剂(如抗蚜威、除线威、虫螨威、呋线威、乙硫甲威、涕灭威、thiofurox、呋喃威、噁虫威、fenobucarb、残杀威或草膈威), 苯甲酰脲(如杀虫隆或定虫隆), 有机锡杀虫剂(如三环锡、苯丁锡或三唑锡), 大环内酯杀虫剂(如齐墩螨素或 milbemycin, 齐墩螨素和伊维菌素或 milbemycin), 激素或外激素杀虫剂、有机氯化物(如六六六、滴滴涕、氯丹或狄氏剂), 脘杀虫剂(如杀虫脘或胺三氯螨), 咪蚜胺、巴丹、噻嗪酮、chlofentezine、氟螨塞、噻螨酮、涕滴恩, 杀螨剂(如开乐散或克螨特), 杀螨剂(如溴螨酯、乙酯杀螨醇)或昆虫生长调节剂(如伏蚁脘、灭蝇胺、chlorofluazuron 或伏虫脲)}, 杀菌剂{如
- 15 (RS)-1-氨基丙基膦酸、(RS)-4-(4-氯苯基)-2-苯基-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基甲基)丁腈、(Z)-N-丁-2-烯基氧甲基-2-氯-2',6'-二乙基-N-乙酰苯胺、1-(2-氰基-2-甲氧基亚氨基乙酰基)-3-乙脲、4-(2,2-二氟-1,3-苯并间二氧杂环戊烯-4-基)吡咯-3-腈、4-溴-2-氰基-N,N-二甲基-6-三氟甲基苯并咪唑-1-磺酰胺、5-乙基-5,8-二氢-8-氧代(1,3)-间氧杂环戊烯-(4,5-g)喹啉-7-羧酸、
- 20 α -[N-(3-氯-2,6-二甲苯基)-2-甲氧基乙酰氨基]-g-丁内酯、N-(2-甲氧基-5-吡啶基)-环丙烷羧酰胺、棉铃威、aldimorph、ampropyfos、敌菌灵、戊环唑、BAS490F、苯霜灵、苯菌灵、双苯三唑醇(biloxazol)、乐杀螨、双苯三唑醇(bitertanol)、灭瘟素、糠菌唑、磺酸丁噻啉、丁烯草胺、丁赛特、敌菌丹、克菌丹、多菌灵、多菌灵盐酸盐、莠锈灵、
- 25 灭螨猛、灭瘟唑、地茂散、百菌清、乙菌利、clozylacon、含铜化合物如王铜、copperoxyquinolate、硫酸铜、妥尔铜、波尔多混合物、放线菌铜、霜脍氰、环唑醇、cyprodinyl、酯菌胺、debacarb、双-2-吡啶基二硫化物 1,1'-二氧化物、抑菌灵、二氯萘醌、苄氯三唑醇、哒菌清、氯硝胺、二癸基二甲基氯化铵、乙霉威、噁醚唑、O,O'-二-异丙基-S-苄基硫代磷酸酯、dimefluazole、dimetconazole、烯酰吗啉、甲菌定、烯唑醇、消螨普、dipyrithione、灭菌磷、地亚农、吗菌灵、多果定、十二烷基胍、克瘟散、epoxiconazole、乙环唑、乙菌定、促长啉、(Z)-N-
- 30

- 苄基-N-([甲基(甲基硫代亚乙基氨基-氧基羰基)氨基]硫代)- β -氨基丙酸乙酯、氯唑灵、地可松、咪菌脒、双氯苯嘧啉、苯氯唑、甲咪萘灵、拌种咯、苯锈啉、丁苯吗啉、薯瘟锡、毒菌锡、福美铁、嘧菌脒、氟啉胺、fludioxonil、氟氯菌核利、fluquinconazole、氟硅唑、氟酰胺、粉唑醇、
- 5 灭菌丹、麦穗宁、furametpyr、咪霜灵、咪醚唑、双胍盐、已唑醇、土菌清、甲羟异噁唑、ICIA5504、抑霉唑、酰胺唑、ipronazole、iprobenfos、异菌脲、氨基甲酸异丙基丁基酯、富士一号、春雷霉素、代森锰锌、代森锰、嘧菌胺、灭锈胺、甲霜灵、metconazole、担菌胺、代森联、metiram-zinc、噻菌胺、腈菌唑、NTN0301、甲肿铁铵、福
- 10 美镍、粉清酞、氟苯嘧啉醇、甲咪酰胺、有机汞化合物、噁酰胺、噻菌酮、氧化莠锈灵、稻瘟酯、戊菌唑、戊菌隆、叶枯净、乙磷铝、亚磷酸、四氯苯酞、多氧霉素、代森联、噻菌灵、咪鲜安、二甲菌核利、霜霉威、霜霉威盐酸盐、丙环唑、甲基代森锌、丙酸、胺丙威、比锈灵、定菌磷、啉斑脒、pyrimethanil、咯嗪酮、氯吡咪唑、pyrrolnitrin、季铵化合
- 15 物、quinconazole、灭螨猛、五氯硝基苯、rabenazole、五氯酚钠、链霉素、硫黄粉、戊唑醇、酞枯酸、四氯硝基苯、氟醚唑、涕灭灵、噻菌脒、thifluzamide、2-(硫代氰酸甲硫代)苯并噻唑、甲基托布津、福美双、timibenconazole、甲基立枯磷、对甲抑菌灵、1,1'-亚氨基双(1,1-亚辛基)-缩二胍的三乙酸盐、三唑二甲酮、三唑醇、triazbutyl、唑菌
- 20 嗪、三唑苯噻、克啉菌、噻胺灵、氟菌唑、triticonazole、有效霉素、威百亩、乙烯菌核利、XRD - 563、代森锌或福美锌}或植物生长调节剂{如脱落酸、敌草克、fenpentezol、多效唑或赤霉素(如GA3、GA4或GA7)}。农药一词包括助剂、增效剂或渗透剂。

因此,再一方面,本发明提供含有下列组分的凝胶制剂: a.杀菌剂、

25 除草剂、杀虫剂、助剂、增效剂或渗透剂; b.具有10至400m²/g范围内的表面积的颗粒状无机填料,所述填料的表面具有亲水特点; c.具有极性基团的活化剂,它能够与组分b相互作用产生凝胶;和任选的d.稀释剂。

优选的是,颗粒状无机填料具有能够与活化剂氢键结合的活性位点

30 (特别是分离的羟基)。优选颗粒状无机填料是例如二氧化硅,优选火焰水解(flame hydrolysed)的二氧化硅(即煅制二氧化硅(fumed silica))。

优选颗粒状无机填料具有 100 至 400m²/g 范围内的表面积,特别是 100 至 300, 尤其是 150 至 300m²/g.

稀释剂优选植物油或其衍生物(如油酸甲酯、豆油、椰子油或向日葵籽油)、烃(例如 SOLVESSO150 或 200)或其衍生物(例如环己酮)、
5 氯化的溶剂(如氯化芳族化合物,例如氯甲苯)、石蜡油(如 ISOPARM)、吡咯烷酮(如 N-甲基-2-吡咯烷酮)或内酯(如 γ -丁内酯)。

一方面,本发明提供一种凝胶制剂,它含有按重量计 1 - 90 % (优选 10 - 80 %) 的农用化学品,按重量计 1 - 50 % (优选 5 - 25 %) 的具有极性基团的活化剂,按重量计 1 - 20 % (优选 2 - 10 % 或 1 -
10 4 %) 的颗粒状无机填料,任选的按重量计 2 - 80 % (优选 5 - 50 %) 的溶剂。

可用 BohlinVOR 流变仪来测量在低剪切条件下本发明凝胶制剂的弹性和粘度。此处是将正弦变动应变(在 1Hz 的频率下)加到保持在 25 °C 的制剂样品上。观察所得的应力,该应力也随时间正弦变化。最大应力与最大张力的比率为复数模量 (G^*)。使用应力与应变曲线间的相角位移— δ ,可将复数模量分解成两种分量—储能(弹性)模量 (G') 和损耗(粘性(viscous))模量 (G'')。储能模量和损失模量分别是在一个振荡周期中被贮藏的能量和损失的能量的值。损耗模量和储能模量的相对数值 ($G'/G'' = \tan \delta$) 提供凝胶弹性的信息。 $\tan \delta$ 愈低,
15 凝胶化的程度就愈大。同样,凝胶以其非牛顿流动方式为特征,显示出例如屈服值和剪切稀化。可以采用 Haake Rotovisco RV20 仪在高剪切条件下,测量屈服值。

另一方面,本发明提供一种如上文中所描述的凝胶制剂,该凝胶制剂具有 2 - 1000 帕,优选 10 - 200 帕范围内的贮藏模量 (G')。

25 另一方面,本发明提供一种如上文中所描述的凝胶制剂,该凝胶制剂具有小于 1, 优选小于 0.5, 特别是小于 0.2 的 $\tan \delta$ (损失模量与贮藏模量的比率)。在 25 °C 的温度下进行流变测量。在线性粘弹性区域进行振动测量,所述的线性粘弹性区域是在 1Hz 的频率 (16.28rad/s) 下由张力扫描确定的。

30 除了以上所提到的组分外,本发明凝胶制剂还可以包含粘合剂、消泡剂、缓冲剂、除臭剂、分散剂、染料、催吐剂、乳化剂、增塑剂、防腐剂、气味剂、香料、安全剂、另一溶剂、稳定剂、增效剂、增稠剂或

润湿剂。

当本发明的凝胶制剂要装在水可溶或水可分散的小袋中时，优选将增塑剂加入到凝胶中。增塑剂的量优选是在按重量计 0.1 至 5 %（特别是 0.3 至 3 %，例如 0.3 至 0.75 %）的范围内。适合的增塑剂包括二元醇（例如乙二醇）甘油、水、PEG200 和邻苯二甲酸二丁酯。

另一方面，本发明提供包含水可溶或水可分散袋的容器化体系，所述的袋中内含本发明凝胶。

水可溶或水可分散袋可由各种材料制成，优选的材料是聚环氧乙烷、甲基纤维素或特别是聚乙烯醇（PVA）。PVA 通常是部分或完全醇化或水解的聚乙酸乙烯酯薄膜，例如醇化或水解 40 - 100 %，特别是 80 - 100 %。优选 PVA 薄膜是二或多层膜厚的层压物、表面改性的薄膜或复合薄膜（如在 WO94/29188 中所描述的）。

水可溶或水可分散袋可以用标准的技术制成和装填（如热成形法或垂直成形装填密封法）。

另一方面，容器化体系包含袋中袋的方式，这种袋中袋方式包含一个装有本发明凝胶的水可溶或水可分散袋，和另一个也装有本发明凝胶的水可溶或水可分散袋。这种袋中袋方式可以用于例如在内袋装包含杀菌剂、除草剂或杀虫剂的本发明凝胶，而在外袋中装包含助剂、增效剂或渗透剂的本发明凝胶。

再一方面，容器化体系提供在一个共同的同密封口处连在一起的两个水可溶或水可分散袋，其中一个袋装包含杀菌剂、除草剂或杀虫剂的本发明凝胶，而另一个袋装包含助剂、增效剂或渗透剂的本发明凝胶。

另一方面，容器化体系包含袋中袋的方式，这种袋中袋方式包含一个装有本发明凝胶的水可溶或水可分散袋，和另一个装有农用化学品组合物（如包含杀菌剂、除草剂或杀虫剂、助剂、增效剂或渗透剂的液体、颗粒、粉状或凝胶组合物）的水可溶或水可分散袋。

又一方面，该容器化体系包括一种袋中袋方式，所述袋中袋方式包含一个装有农用化学品组合物（如液体、颗粒、粉末或凝胶组合物，其中含有杀菌剂、除草剂、杀虫剂、助剂、增效剂或渗透剂）的水溶性或水可分散的袋，和另一个其中装有本发明凝胶的水溶性或水可分散的袋。

又一方面，该容器化体系还提供在一个共同的密封口连在一起的两

个水溶性或水可分散的袋的方式，所述两个水溶性或水可分散的袋中，一个装有含杀菌剂、除草剂、杀虫剂、助剂、增效剂或渗透剂的本发明的凝胶，另一个装有农用化学品组合物（如含杀菌剂、除草剂、杀虫剂、助剂、增效剂或渗透剂的液体、颗粒、粉末或凝胶组合物）。

5 还一方面，容器化体系包含袋中袋的方式，这种袋中袋方式包含装
有本发明凝胶的水可溶或水可分散袋，和另一个包在前述水可溶或水可
分散袋外边的水可溶或水可分散袋。这种体系的优点是外层袋可以防止
内袋出现的渗漏问题。

使用时，容器化体系可与水混合，给出该农用化学品的可喷雾溶液
10 或分散体系。

本发明的凝胶组合物可以通过在室温下简单地将凝胶的所有组分混合而制备。因此，另一方面，本发明提供制备如上所定义的凝胶制剂的方法。

用下列实施例对本发明进行说明。 SOLVESSO、
15 SOPROPHOR、SYNPERONIC、BRIJ、AEROSIL、ATLOX、
RHODAFAC、TURBOCHARGE 和 TENSIOFIX 是商标或商标名。

实施例 1

组分	用量 (% w/w)
(A) 精吡氟禾草灵	62.5 [^]
(B) 油酸甲酯	补至 100
(C)煅制二氧化硅粉(表面积 200m ² /g)	2.5
(D) SOPROPHORBSU	12.0
(E) SOPROPHORFL	1.5
(F) 乙二醇	0.8
(G) BRIJ93	1.0
(H) BRIJ96	6.0

[^]是活性成分的实际用量

20 用高剪切混合机，将（A）与（B）混合，并将（C）掺合到所得的混合物中。然后将（D）、（E）、（F）、（G）和（H）依次加入到所得的混合物中。该混合物明显增稠得到凝胶，该凝胶是水可分散的，显示出良好的乳化稳定性，在高剪切条件下，具有下面的流变

学特性:

表观粘度 (mPa, D300S⁻¹): 25 ℃ 下为 304

屈服值 (Pa, Casson): 6.5 .

实施例 2

- 5 在高剪切力下, 将二氧化硅粉 (2.5%w/w, 表面积为 200m²/g 的煅制二氧化硅) 混合入包含精吡氟禾草灵 (62.5 % w/w, 活性成分的实际用量) 和油酸甲酯 (补齐组分) 的油基混合物中。然后, 将 SOPROPHORBSU (12 % w/w) 掺合到该分散体中。制剂有明显的增稠。

10

实施例 3

重复实施例 2 的方法, 除了用芳族有机溶剂 (SOLVESSO200) 代替油酸甲酯, 得到凝胶制剂。

实施例 4

- 15 重复实施例 2 的方法, 除了用 SYNPERONICNP15 代替 SOPROPHORBSU, 得到凝胶制剂。

实施例 5

重复实施例 2 的方法, 除了用 SYNPERONICA4 代替 SOPROPHORBSU, 得到凝胶制剂。

实施例 6

- 20 在高剪切力下, 将二氧化硅粉 (2.5%w/w, 表面积为 200m²/g 的煅制二氧化硅) 混合入包含精吡氟禾草灵 (62.5 % w/w, 活性成分的实际用量) 和油酸甲酯 (补齐组分) 的油基混合物中。然后, 将 SOPROPHORBSU (14 % w/w) 和 RIJ96 (3 % w/w) 掺合到该分散体中。制剂有明显的增稠。然后将阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸
25 胺盐 (3 % w/w) 掺合到该分散体中。所得的凝胶是水可分散的, 当用水稀释时 (5 % v/v 的稀释度), 显示出良好的乳化稳定性。

将一部分生产出的凝胶 (50g) 装入用聚乙烯醇薄膜制成的小袋中, 再包上聚乙烯袋, 并贮藏 in 环境条件下。

实施例 7

- 30 在高剪切混合机中, 将二氧化硅粉 (2.5%w/w, 表面积为 200m²/g 的煅制二氧化硅) 混合入包含精吡氟禾草灵 (62.5 % w/w, 活性成分的实际用量) 中, 然后, 将 SYNPERONICA4 (12 % w/w)、水 (补

齐组分)和十二烷基苯磺酸钙(于正丁醇中的 70 % 浓度液)(3.5 % w/w)掺合到该分散体中。有明显的增稠。

将一部分生产出的凝胶(50g)装入用聚乙烯醇薄膜制成的小袋中。在环境下贮藏 50 天后,小袋未见有渗漏或渗透现象。

5

实施例 8

组分	用量 (% w/w)
(A) 氯氟氰菊酯	25.0 [^]
(B) 油酸甲酯	补至 100
(C)煅制二氧化硅粉(表面积 200m ² /g)	4.0
(D) SOPROPHORBSU	4.2
(E) SYNPERONICA4	0.8
(F) 乙二醇	0.8
(G) PHODAFAC2283	3.2

[^]是活性成分的实际用量

用高剪切混合机,将(A)与(B)混合,并将(C)掺合到所得的混合物中。然后将(D)、(E)、(F)和(G)依次加入到所得的混合物中。将该混合物明显增稠至得到一种凝胶,该凝胶是水可分散的,显示出良好的乳化稳定性,在低剪切条件下,具有下面的流变学特性:

10 复数模量 G^* : 83Pa
 弹性模量 G' : 81Pa
 15 粘性模量 G'' : 15Pa
 Tan δ : 0.19 .

实施例 9

用高剪切混合机,将 TURBOCHARGE (可从 ZENECA Limited 得到; 95 % w/w; 它包含在溶剂体系中的非离子表面活性剂,该非离子表面活性剂具有助剂和活化剂的作用)和二氧化硅粉(5 % w/w, 表面积为 200m²/g 的煅制二氧化硅)充分混合。得到具有下列流变学特性的粘性触变胶体:

复数模量 G^* : 40Pa
 弹性模量 G' : 39Pa

粘性模量 G'' : 12Pa

$\tan \delta$: 0.31.

实施例 10

组分	用量 (% w/w)
(A) 乙草胺	75.0 [^]
(B)AEROSILCOK84 二氧化硅粉	2.5
(C) 聚乙二醇 (MW400)	8.0
(D) SYNPERONICNPE1800	6.0
(E) 十二烷基苯磺酸钙 (于正丁	2.0

醇中的 70 % 浓度液)

[^]是活性成分的实际用量

5

用高剪切混合机, 将 (A) 与 (B) 混合, 并将 (C)、(D)、(E) 加入到所得的分散体中, 并在高剪切条件下将混合物混合。所得的凝胶是水可分散的, 显示出良好的乳化稳定性, 在低剪切条件下, 具有下面的流变学特性:

10

复数模量 G^* : 82Pa

弹性模量 G' : 81Pa

粘性模量 G'' : 13Pa

$\tan \delta$: 0.16.

实施例 11

组分	用量 (% w/w)
(A) 肟草酮	10.0 [^]
(B) ATLOX4848	5.0
(C) ATLOX4849	2.0
(D) 乙二醇	1.0
(E) AEROSILA200 二氧化硅	2.5
(F) 一氯甲苯	50.0
(G) SOLVESSO150	补至 100

15

[^]是活性成分的实际用量

用高剪切混合机, 将上述组分混合, 得一种凝胶, 该凝胶是水可分

散的，显示出良好的乳化稳定性，具有下面的流变学特性：

复数模量 G^* : 30Pa

弹性模量 G' : 30Pa

粘性模量 G'' : 1.4

5 Tan δ : 0.05 .

实施例 12

组分	用量 (% w/w)
(A) 己唑醇	20.0 [^]
(B) AEROSIL A200 二氧化硅	4.5
(C) SYNPERONIC NP15	12.0
(D) 乙二醇	1.0
(E) 十二烷基苯磺酸钙 (于正丁醇中的 70 % 浓度液)	1.0
(F) 环己酮	补至 100

[^]是活性成分的实际用量

10 用高剪切混合机，将上述组分混合，得一种凝胶，该凝胶是水可分散的，显示出良好的乳化稳定性，具有下面的流变学特性：

复数模量 G^* : 22Pa

弹性模量 G' : 22Pa

粘性模量 G'' : 4Pa

Tan δ : 0.18 .

15

实施例 13

下表证实，为获得凝胶化的制剂，活化剂和二氧化硅两者均存在是有必要的。

制剂	G^* (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Tan δ
A	0.72	0.07	0.71	9.86
B	1.03	0.41	0.95	2.29
C	169	168	15.7	0.09

制剂 A 的组分中 (% w/w)：精吡氟禾草灵 (活性成分的实际用

量) 为 62.5, AEROSILA200 二氧化硅为 2.5, 油酸甲酯补齐至 100.

制剂 B 的组分中 (% w/w): 精吡氟禾草灵 (活性成分的实际用量) 为 62.5, SOPROPHORBSU 为 13.0, 油酸甲酯补齐至 100.

制剂 C 的组分中 (% w/w): 精吡氟禾草灵 (活性成分的实际用量) 为 62.5, AEROSILA200 二氧化硅为 2.5, SOPROPHORBSU 为 13.0, 油酸甲酯补齐至 100.

制剂 A、B 和 C 是用高剪切混合机将组分混合而制备.

实施例 14

组分	用量 (% w/w)
(A) 精吡氟禾草灵	62.5 [^]
(B)AEROSILA200 二氧化硅粉	2.0
(C) BRIJ96	1.0
(D) SYNPERONICA4	3.0
(E) TENSIOFIXHVO90	5.0
(F) 乙二醇	1.0
(G) SOPROPHOR4D384	1.5
(H) AEROSOLOT - B	2.5
(I) 甲基化的 canola 油	补齐至 100

[^]是活性成分的实际用量

10

将 (B) 加入至 (A) 和 (I) 的混合物中, 所得的混合物用高剪切混合, 直至无附聚物。然后, 将 (C)、(D)、(E) 和 (F) 加入用高剪切混合的混合物。混合物有明显的增稠。最后加入 (G) 和 (H), 将混合物用高剪切混合, 直到获得均质的凝胶。所得的凝胶有

15 下列流变学特点:

复数模量 G^* : 57Pa

弹性模量 G' : 56Pa

粘性模量 G'' : 9.8

$\tan \delta$: 0.17.

20

实施例 15

重复实施例 2 的方法, 除了用 ARQUAD16/50 (十六烷基三甲基溴化铵 (于异丙醇中的 50 % 浓度液)) 代替 SOPROPHORBSU, 得到凝

胶制剂。

实施例 16

重复实施例 2 的方法，除了用水代替 SOPROPHORBSU，得到凝胶制剂。