



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106977458 B

(45)授权公告日 2019.08.09

(21)申请号 201710258005.8

A01P 13/00(2006.01)

(22)申请日 2017.04.19

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106977458 A

CN 106508913 A, 2017.03.22,

CN 1938277 A, 2007.03.28,

CN 105503728 A, 2016.04.20,

(43)申请公布日 2017.07.25

审查员 史娇阳

(73)专利权人 青岛清原化合物有限公司

地址 266000 山东省青岛市南京路100号

(72)发明人 赵德 陈志祥 林贝贝 张兆真

彭学岗 张景远

(74)专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有

限公司 37212

代理人 马俊荣 刘娜

(51)Int.Cl.

G07D 231/20(2006.01)

A01N 43/56(2006.01)

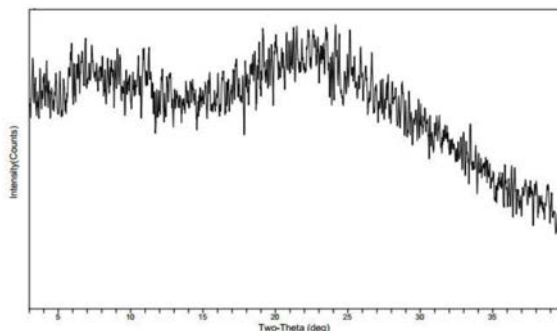
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

无定形态三唑磺草酮及其制备方法和用途

(57)摘要

本发明属于除草剂结晶工艺技术领域,具体涉及到一种无定形态三唑磺草酮及其制备方法和用途。一种无定形态三唑磺草酮,经X-射线粉末衍射检测是以无定型的形式存在的,其X-射线粉末衍射图谱上没有尖锐的衍射峰,优选地,其X-射线粉末衍射图谱基本上如图2所示。本发明的无定形态三唑磺草酮相比A晶型,物理化学稳定性好,在70℃高温下储存两个月以内未发生晶型转变,纯度也基本未降低,同时水中溶解度增加一倍,三唑磺草酮的无定形态以及与其它有效成分的复配组合物,对水稻田禾本科杂草及部分阔叶杂草均有非常好的防除效果,具有很好的应用前景。



1. 一种无定形态三唑磺草酮的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将三唑磺草酮搅拌溶解在二氯甲烷中,于40-60℃减压旋转蒸发溶剂,之后经机械研磨,得到无定形态。
2. 根据权利要求1所述的无定形态三唑磺草酮的制备方法,其特征在于,所述温度为45-50℃。
3. 一种采用权利要求1或2所述方法制备得到的无定形态三唑磺草酮。
4. 一种除草复配组合物,其特征在于:包括如权利要求3所述的无定形态三唑磺草酮有效成分和助剂。
5. 根据权利要求4所述的除草复配组合物,其特征在于:所述助剂选自溶剂、固体稀释剂、乳化剂、润湿剂、分散剂、防冻剂、消泡剂和增稠剂中的一种或多种。
6. 根据权利要求4所述的除草复配组合物,其特征在于,所述组合物还包括其他有效成分。
7. 根据权利要求6所述的除草复配组合物,其特征在于,所述其他有效成分选自异丙隆、敌稗、灭草松、氰氟草酯、丁草胺、二氯喹啉酸、硝磺草酮、双唑草腈、辛酰溴苯腈、异噁草松、莎稗磷和唑草酮中的一种或多种。
8. 根据权利要求7所述的除草复配组合物,其特征在于,所述组合物中有效成分的总质量含量为75%以内。
9. 根据权利要求8所述的除草复配组合物,其特征在于,所述组合物中有效成分的总质量含量为50%以内。
10. 根据权利要求4-9任意一项所述的除草复配组合物,其特征在于:所述组合物的剂型为水悬浮剂、可分散油悬浮剂、乳油、微乳剂、颗粒剂、悬乳剂或水分散粒剂。
11. 如权利要求3所述的无定形态三唑磺草酮或权利要求4-10任意一项所述的除草复配组合物在防除水稻田中禾本科杂草及部分阔叶杂草上的应用。

无定形态三唑磺草酮及其制备方法和用途

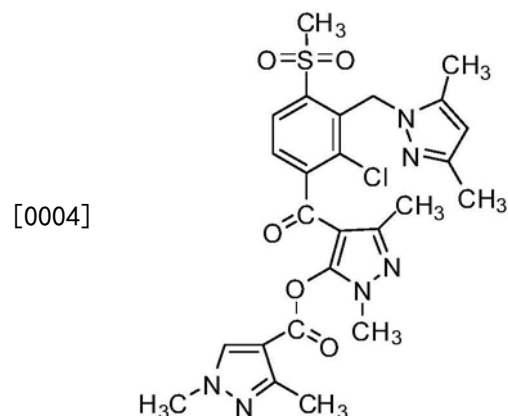
技术领域

[0001] 本发明属于除草剂结晶工艺技术领域,具体涉及到一种无定形态三唑磺草酮及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 三唑磺草酮的化学名称:4-(2-氯-3-((3,5-二甲基-1H-吡唑-1-基)甲基)-4-(甲磺酰基)苯甲酰基)-1,3-二甲基-1H-吡唑-5-基-1,3-二甲基-1H-吡唑-4-甲酸酯

[0003] 结构式:



[0005] 三唑磺草酮是新研发的水稻田苗后茎叶处理的HPPD抑制剂类除草剂,具有优异的生物活性,可以有效防除水稻田多种恶性杂草,化合物专利已被授权,授权公告号:CN 105503728B。

[0006] 无定形态是物质存在多晶型现象的一种形式,也是一种特殊的晶型状态。对于具有多晶型现象的固体药物,无定形态是其多种晶型状态中的一种,无定形态药物的各种理化性质及药效通常有别于一般的晶型药物。因此,在固体药物的多晶型研究中,对无定形态物质的深入探讨有重要科学意义。但由于无定形态为热力学不稳定性体系,极易发生晶型转变,这也是困扰无定形态药物的最主要障碍。

[0007] 由于三唑磺草酮为最新研制的药物,目前各种文献及专利中均没有其晶型的报道,且经研究发现大多数情况下,三唑磺草酮都以A晶型存在。

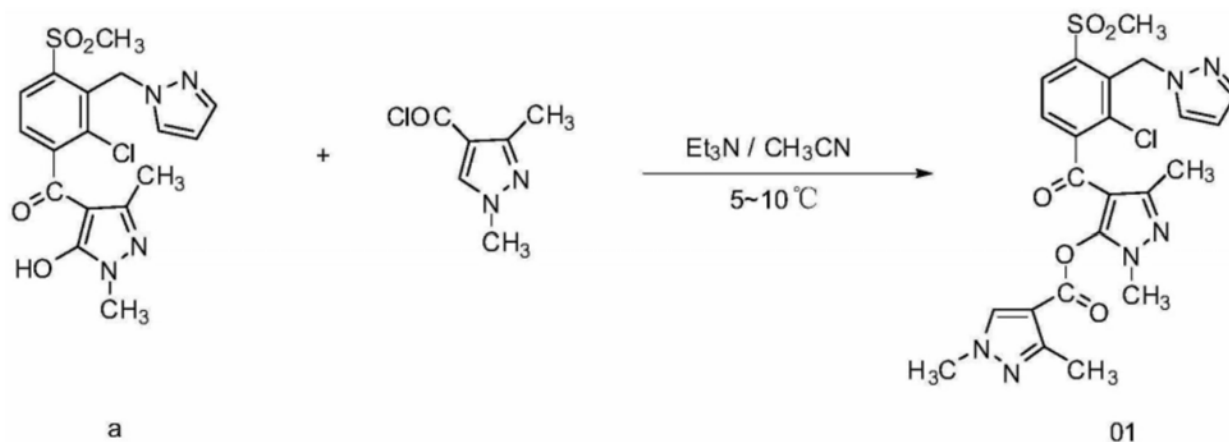
发明内容

[0008] 本发明提供了一种新型除草剂无定形态三唑磺草酮的及其制备方法和用途。所述无定形态三唑磺草酮在X-射线粉末衍射图谱上没有尖锐的衍射峰,稳定性好,水中溶解度高,对杂草防治效果好,可用于水稻田苗后防除杂草。

[0009] 本发明的技术方案,三唑磺草酮参照CN 105503728B中的方法制备。其中具体公开了,称量2.1g (0.005mol) 化合物a于100mL单口烧瓶中,加入15mL乙腈和1.0g (0.010mol) 三乙胺,冰水浴条件下开启搅拌。称量1.0g (0.006mol) 1,3-二甲基吡唑-4-甲酰氯溶于10mL乙腈并置于滴液漏斗中,冰水浴条件下开始滴加。HPLC跟踪反应至化合物a反应完全。反应结

束后,加入100mL水和100mL乙酸乙酯,萃取分去水层,有机层用100mL饱和食盐水洗涤2次后经无水硫酸钠干燥,旋蒸除去有机溶剂,得到棕黄色固体,经柱层析提纯后得到1.5g浅黄色粉末状固体。即为化合物01。HPLC含量93.9%,收率53.1%。反应式见下式:

[0010]



[0011] 实施例2至实施例13分别说明表1中化合物02至化合物13的合成方法,其与实施例1类似,本申请所述的三唑磺草酮即为实施例3所述的化合物。

[0012] 制备得到的三唑磺草酮原药为A晶型,同时将三唑磺草酮原药溶解在系列溶剂中:甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、乙腈、四氢呋喃、硝基甲烷、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、异戊醇、甲基叔丁醚、甲苯、甲基异丁基甲酮、正己烷、正庚烷、乙醚、氯仿、石油醚或水等等,加热搅拌至完全溶解,降温静置结晶或缓慢挥发,干燥,均得到A晶型。

[0013] 在A晶型的基础上,又研究了三唑磺草酮的无定形态。

[0014] 一种无定形态三唑磺草酮,经X-射线粉末衍射检测是以无定型的形式存在的。

[0015] 其X-射线粉末衍射图谱上没有尖锐的衍射峰,优选地,其X射线粉末衍射图谱基本上如图2所示。

[0016] 所述无定形态三唑磺草酮的制备方法,包括以下步骤:将三唑磺草酮搅拌溶解在二氯甲烷中,于40-60℃减压旋转蒸发溶剂,优选温度为45-50℃,之后经机械研磨,得到无定形态。

[0017] 一种除草复配组合物,包括所述的无定形态三唑磺草酮有效成分和助剂。

[0018] 所述助剂选自溶剂、固体稀释剂、乳化剂、润湿剂、分散剂、防冻剂、消泡剂和增稠剂中的一种或多种。

[0019] 所选溶剂包括但不限于极性溶剂类:水、N,N-二甲基酰胺、二甲基亚砷、N-烷基吡咯烷酮、甲醇、乙醇、乙二醇、异丙醇、乙二醇丁醚、丙二醇甲醚等;芳烃溶剂油系列:甲苯、二甲苯、100号溶剂油、150号溶剂油、180号溶剂油、200号溶剂油等;植物油类:蓖麻油、亚麻籽油、芝麻油、玉米油、花生油、棉籽油、大豆油、菜籽油以及它们对应的甲酯化植物油等;酮类:环戊酮、环己酮、环辛酮、2-庚酮、异佛尔酮和4-羟基-4-甲基-2-戊酮等;乙酸酯类:乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸仲丁酯、乙酸异戊酯、乙酸己酯、乙酸庚酯和乙酸辛酯等;其余类如:癸酰胺、环己醇、癸醇、苯甲醇和四氢糠醇等。

[0020] 所选固体稀释剂可以是水溶性或非水溶性的。水溶性固体稀释剂包括但不限于:盐,例如碱金属磷酸盐(磷酸二氢钠)、碱土金属磷酸盐、钠、钾、镁和锌的硫酸盐、氯化钠和氯化钾、乙酸钠、碳酸钠和苯甲酸钠、以及糖和糖衍生物,例如山梨糖醇、乳糖、蔗糖和甘露

醇、玉米淀粉等。非水溶性固体稀释剂的例子包括但不限于：粘土、碳酸钙、硅藻土、白炭黑、硅酸钙、膨润土、硅酸镁铝和高岭土等。

[0021] 润湿剂包括但不限于：烷基磺基琥珀酸盐、月桂酸盐、烷基硫酸盐、磷酸酯、乙氧基氟化醇、乙氧基化的硅酮、烷基苯酚乙氧基化物、苯磺酸盐、烷基取代的苯磺酸盐、烷基 α -烯炔磺酸盐、萘磺酸盐、烷基取代的萘磺酸碱金属盐、萘磺酸碱金属盐和烷基取代的萘磺酸酯与甲醛的缩合物、醇的乙氧基化物。

[0022] 分散剂包括但不限于：木质素磺酸的钠盐、钙盐和铵盐；马来酸酐共聚物的钠盐和铵盐；缩合的苯酚磺酸的钠盐；萘磺酸酯-甲醛缩合物；磷酸酯类分散剂、聚羧酸盐类分散剂等。

[0023] 增稠剂包括但不限于：瓜尔胶、果胶、黄原胶、藻酸盐、甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素和羧甲基纤维素。合成的增稠剂包括前述种类的衍生物，还包括聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚乙烯基吡咯烷酮、各种聚醚和它们的共聚物以及聚丙烯酸和它们的盐。

[0024] 可在本发明中使用其它制剂成分，例如染料、消泡剂、干燥剂等。这些成分为本领域技术人员熟知。

[0025] 所述组合物还包括其他有效成分。

[0026] 可以和本发明的无定形态三唑磺草酮混合的合适的有效成分为，例如《世界农药新品种技术大全》，中国农业科学技术出版社，2010.9和这里引用的文献中的已知物质。例如以下提到的各种物质（备注：化合物的名称，或者为根据国际标准化组织（ISO）的普通名称，或者为化学名称，适当的时候有代号）：乙草胺、丁草胺、甲草胺、异丙草胺、异丙甲草胺、精异丙甲草胺、丙草胺、毒草胺、克草胺、萘丙酰草胺、R-左旋萘丙酰草胺、敌稗、苯噻酰草胺、双苯酰草胺、吡氟酰草胺、杀草胺、氟丁酰草胺、溴丁酰草胺、二甲噻草胺、高效二甲噻草胺、乙氧苯草胺、氟噻草胺、甲氧噻草胺、吡草胺、异恶草胺、高效麦草伏甲酯、高效麦草伏丙酯、二丙烯草胺、烯草胺、丁酰草胺、环丙草胺、氟磺酰草胺、庚酰草胺、异丁草胺、丙炔草胺、特丁草胺、二甲苯草胺、二甲草胺、落草胺、三甲环草胺、氯甲酰草胺、炔苯酰草胺、戊酰苯草胺、卡草胺、新燕灵、三环赛草胺、丁烯草胺、牧草胺、苜草胺、酞苄胺、苯氟磺胺、萘丙胺、乙酰甲草胺、萘草胺、噻草胺、吡氰草胺、苯草多克死、草克乐、氯酞亚胺、丁脘胺、氟吡草胺、莠去津、西玛津、扑草净、氰草净、西草净、莠灭净、扑灭津、异丙净、氟草净、特丁净、特丁津、三嗪氟草胺、环丙津、甘扑津、草达津、扑灭通、西玛通、叠氮净、敌草净、异戊乙净、环丙青津、灭莠津、另丁津、仲丁通、特丁通、甲氧丙净、氰草净、抑草津、可乐津、莠去通、灭草通、甘草津、三聚氰酸、Indaziflam、绿磺隆、甲磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧磺隆、苯磺隆、噻磺隆、吡嘧磺隆、甲基二磺隆、甲基磺隆钠盐、甲酰氨基嘧磺隆、醚磺隆、醚苯磺隆、甲嘧磺隆、烟嘧磺隆、胺苯磺隆、酰嘧磺隆、乙氧嘧磺隆、环丙嘧磺隆、砒嘧磺隆、四唑嘧磺隆、啶嘧磺隆、单嘧磺隆、单嘧磺酯、氟唑磺隆、氟啶嘧磺隆、氟吡嘧磺隆、环氧嘧磺隆、唑吡嘧磺隆、氟嘧磺隆、丙苯磺隆、三氟丙磺隆、磺酰磺隆、三氟啶磺隆、氟胺磺隆、三氟甲磺隆、甲磺隆钠盐、氟吡磺隆、甲硫嘧磺隆、嘧苄胺磺隆、Propyrisulfuron（丙嘧嘧磺隆）、噻吡嘧磺隆、三氟羧草醚、氟磺胺草醚、乳氟禾草灵、乙羧氟草醚、乙氧氟草醚、草枯醚、苯草醚、氯氟草醚乙酯、甲羧除草醚、三氟甲草醚、甲氧除草醚、三氟硝草醚、氟化除草醚、氟吡草醚、除草醚、甲草醚、二甲草醚、氟酯肟草醚、氟草醚酯、Halosafen、绿麦隆、异丙隆、利谷隆、敌草隆、莎扑隆、氟草隆、苯噻隆、甲基苯噻隆、苜草隆、磺噻隆、异恶隆、特丁噻草隆、炔草隆、氯溴隆、甲基杀草隆、酰草

隆、甲氧杀草隆、溴谷隆、甲氧隆、绿谷隆、灭草隆、环草隆、非草隆、氟硫隆、草不隆、枯草隆、草完隆、异草完隆、环莠隆、噻氟隆、丁噻隆、枯莠隆、对氟隆、甲胺噻唑隆、隆草特、三甲异脲、恶唑隆、Monisouron、Anisuron、Methiuron、Chloreturon、四氟隆、甜菜宁、甜菜宁-乙酯、甜菜安、磺草灵、特草灵、燕麦灵、苯胺灵、氯苯胺灵、二氯苄草酯、灭草灵、氯炔灵、Carboxazole、Chlorprocarb、Fenasulam、BCPC、CPPC、Carbasulam、丁草特、禾草丹、灭草猛、禾草特、野麦畏、哌草丹、禾草畏、稗草丹、环草敌、燕麦敌、茵达灭、乙硫草特、坪草丹、克草猛、苄草丹、仲草丹、硫烯草丹、草灭散、Isopollinate、Methiobencarb、2,4-滴丁酯、2甲4氯钠、2,4-滴异辛酯、2甲4氯异辛酯、2,4-滴钠盐、2,4-滴二甲胺盐、2甲4氯乙硫酯、2甲4氯、2,4-滴丙酸、高2,4-滴丙酸盐、2,4-滴丁酸、2甲4氯丙酸、2甲4氯丙酸盐、2甲4氯丁酸、2,4,5-涕、2,4,5-涕丙酸、2,4,5-涕丁酸、2甲4氯胺盐、麦草畏、抑草蓬、伐草克、赛松、三氯苯酸、氨二氯苯酸、甲氧三氯苯酸、禾草灵、吡氟禾草灵、精吡氟禾草灵、氟吡甲禾灵、高效吡氟禾灵、喹禾灵、精喹禾灵、恶唑禾草灵、精恶唑禾草灵、啶草酯、氟氟草酯、恶唑酰草胺、炔草酯、噻唑禾草灵、炔禾灵、羟戊禾灵、三氟禾草酯、异恶草醚、百草枯、敌草快、安磺灵、乙丁烯氟灵、异丙乐灵、甲磺乐灵、环丙氟灵、氨基丙氟灵、乙丁氟灵、氯乙氟灵、氨基乙氟灵、地乐灵、氯乙地乐灵、Methalpropalin、丙硝酚、草甘膦、莎稗磷、草铵膦、固杀草磷、甲基胺草磷、草硫膦、哌草膦、双丙氨膦、地散磷、抑草磷、蔓草磷、伐垅磷、双甲胺草磷、草特磷、咪唑烟酸、咪唑乙烟酸、咪唑喹啉酸、甲氧咪草烟、甲氧咪草烟铵盐、甲咪唑烟酸、咪草酯、氯氟吡氧乙酸、氯氟吡氧乙酸异辛酯、二氯吡啶酸、氨氯吡啶酸、三氯吡氧乙酸、氟硫草定、卤草定、三氯吡啶酚、噻草啶、氟啶草酮、氯氨吡啶酸、氟吡草酮、三氯吡氧乙酸丁氧基乙酯、Clodinate、稀禾啶、烯草酮、噻草酮、禾草灭、环苯草酮、丁苯草酮、肟草酮、吡喃草酮、Buthidazole、噻草酮、环噻酮、苯噻草酮、乙噻草酮、Ametridione、Amibuzin、溴苯腈、辛酰溴苯腈、辛酰碘苯腈、碘苯腈、敌草腈、二苯乙腈、双唑草腈、羟敌草腈、Iodobonil、除草溴、唑啉磺草胺、双氟磺草胺、五氟磺草胺、磺草唑胺、氯酯磺草胺、双氯磺草胺、啶磺草胺、氟草黄、双草醚、啶啉肟草醚、环酯草醚、啉草醚、啉硫草醚、双环磺草酮、硝磺草酮、磺草酮、Tembotrione、Tefuryltrione、Bicyclopyrone、Ketodipiradox、异恶唑草酮、异恶氯草酮、Fenoxasulfone、Methiozolin、异丙吡草酯、吡草醚、吡啶特、野燕枯、苄草唑、吡草酮、吡氯草胺、Pyrasulfotole、苯唑草酮、Pyroxasulfone、唑草胺、氟胺草唑、杀草强、胺唑草酮、唑啶草酮、氟唑草酮、甲磺草胺、Bencarbazon、双苯啉草酮、氟丙啉草酯、除草定、异草定、环草啶、特草定、Flupropacil、吲唑酮草酯、氟烯草酸、丙炔氟草胺、炔草胺、酞苄醚、Flumazin、五氯酚(钠)、地乐酚、特乐酚、特乐酯、戊硝酚、二硝酚、氯硝酚、地乐施、地乐特、丙炔恶草酮、恶草酮、环戊恶草酮、氟唑草胺、噻草酸甲酯、四唑酰草胺、氟吡啶草酯、杀草敏、溴莠敏、二甲达草伏、哒草醚、草啶酮、草啶松、哒草伏、Pyridafol、二氯喹啉酸、氯甲喹啉酸、苯达松、哒草特、恶噻草酮、草除灵、异恶草酮、环庚草醚、异丙酯草醚、丙酯草醚、茛草酮、氯酸钠、茅草枯、三氯醋酸、一氯醋酸、六氯丙酮、四氟丙酸、吗草快、牧草快、溴酚肟、三唑磺、灭杀唑、呋草酮、呋草磺、乙呋草磺、啉草胺、氯酞酸、氟咯草酮、稗草稀、丙烯醛、苯草灭、灭草环、燕麦酯、噻二唑草胺、棉胺宁、羟草酮、氨氯苯醌、甲氧苯酮、苯啉磺草胺、氯酰草膦、三氯丙酸、Alorac、Diethamquat、Etnipromid、Iprymidam、Ipfencarbazon、Thiencarbazon-methyl、Pyrimisulfan、Chlorflurazole、Tripropindan、Sulglycapin、甲硫磺乐灵、Cambendichlor、环丙啉啶酸、硫氰苯胺、解草酮、解草啶、解草安、解草唑、解草喹、解草腈、

解草烷、解草胺腈、解草烯、吡唑解草酯、呋喃解草唑、肟草安、双苯噁唑酸、二氯丙烯胺、氟氯吡啶酯、DOW848、UBH-509、D489,LS 82-556、KPP-300、NC-324、NC-330、KH-218、DPX-N8189、SC-0744、DOWC0535、DK-8910、V-53482、PP-600、MBH-001、KIH-9201、ET-751、KIH-6127和KIH-2023。且经实验验证本无定形态三唑磺草酮与上述列举的除草剂中的一种或多种复配施药具有明显的协同和增效作用。

[0027] 优选地,所述其他有效成分包括但不限于:异丙隆、敌稗、灭草松、氰氟草酯、丁草胺、二氯喹啉酸、硝磺草酮、双唑草腈、辛酰溴苯腈、异噁草松、莎稗磷和唑草酮。

[0028] 所述组合物中有效成分的总质量含量为75%以内,优选50%以内。

[0029] 所述组合物的剂型为悬浮剂(SC)、可分散油悬浮剂(OD)、乳油(EC)、微乳剂(ME)、颗粒剂(GR)、悬乳剂(SE)或水分散粒剂(WDG)。

[0030] 所述的无定形态三唑磺草酮或所述的除草复配组合物在防除水稻田中禾本科杂草及部分阔叶杂草上的应用。

[0031] 本发明的无定形态三唑磺草酮相比A晶型,物理化学稳定性好,在70℃高温下储存两个月以内未发生晶型转变,纯度也基本未降低,同时水中溶解度增加一倍,三唑磺草酮的无定形态以及与其它有效成分的复配组合物,对水稻田禾本科杂草及部分阔叶杂草均有非常好的防除效果,具有很好的应用前景。

附图说明

[0032] 图1是本发明中的实施例1三唑磺草酮A晶型的XRPD图谱。

[0033] 图2是本发明中的实施例2无定形态三唑磺草酮晶型的XRPD图谱。

具体实施方式

[0034] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

[0035] XRPD测定方法

[0036] 仪器型号:Bruker D8advance,靶:Cu K α (40kV, 40mA),样品到检测器距离:30cm,扫描范围:3°-40° (2 θ 值),扫描步径:0.05s。

[0037] 实施例1

[0038] 参照CN 105503728 B方法制备得到三唑磺草酮原药。再将3000克三唑磺草酮原药置于10L的烧瓶中,加入丙酮5L,加热至50℃,搅拌至原料完全溶解,降温至0℃,静置2小时,过滤,30℃常压鼓风干燥5小时,得到三唑磺草酮A晶型的粉末。或将溶剂挥发,至溶剂完全挥发完毕,也可得到三唑磺草酮A晶型的粉末。

[0039] 实施例2

[0040] 将3000克三唑磺草酮A晶型原药置于10L的烧瓶中,加入二氯甲烷7L,搅拌至原料完全溶解,加热至50℃,旋蒸溶剂,蒸发完毕后进行机械研磨,即可得到无定形态三唑磺草酮的粉末。

[0041] 物理化学稳定性实验

[0042] 将实施例1得到的三唑磺草酮A晶型和实施例2得到的无定形态三唑磺草酮两种粉

末,经过HPLC实测A晶型和无定形态含量均为95.5%,之后,将这两种粉末分别置于25℃、40℃、55℃和70℃烘箱里面,放置2个月进行热储实验,之后测试晶型类型和纯度,结果见下表1:

[0043] 表1三唑磺草酮不同晶型的稳定性考察

| 样品 | 实施例1 三唑磺草酮 A 晶型 | | 实施例2 无定形态三唑磺草 | |
|-----|-----------------|-------|---------------|-------|
| | 晶型 | 纯度 | 晶型 | 纯度 |
| 25℃ | A 晶型 | 95.5% | 无定形态 | 95.5% |
| 40℃ | A 晶型 | 95.4% | 无定形态 | 95.5% |
| 55℃ | A 晶型 | 95.0% | 无定形态 | 95.2% |
| 70℃ | A 晶型 | 94.8% | 无定形态 | 95.0% |

[0045] 由表1可知,三唑磺草酮A晶型和无定形态在不同的温度条件下均有良好的稳定性,尤其在70℃较高温度下,无定形态依然保持良好的物理化学稳定性,晶型未发生转变,纯度检测甚至略优于A晶型,具有重要意义。

[0046] 水中溶解度测定

[0047] 将实施例1得到的三唑磺草酮A晶型和实施例2得到的无定形态三唑磺草酮两种粉末,均溶解在纯水中,在25℃下震荡24h,使之充分溶解,之后用滤纸过滤,滤液再过0.22μm滤膜,流动相溶解后用HPLC测定水中溶解度,结果见下表2:

[0048] 由表2结果可见,三唑磺草酮的无定形态相对比A晶型,溶解度有明显的增加。

[0049] 表2三唑磺草酮不同晶型的水中溶解度测试结果

[0050]

| 样品 | 纯水中溶解度 (mg/L) |
|---------------|---------------|
| 实施例2无定形态三唑磺草酮 | 13.6 |
| 实施例1三唑磺草酮A晶型 | 6.2 |

[0051] 制剂加工和大田药效实验

[0052] 将实施例1得到的三唑磺草酮A晶型和实施例2得到的无定形态三唑磺草酮,将按照如下配方,加工成相应的制剂,具体配方如下:

[0053] 5%三唑磺草酮OD

[0054] 5%三唑磺草酮+5%乳化剂十二烷基苯磺酸钙+8%乳化剂苯乙基酚聚氧乙烯醚+4%乳化剂蓖麻油聚氧乙烯醚+2.5%增稠剂有机膨润土+2%增稠剂气相法二氧化硅+20%分散介质大豆油+分散介质油酸甲酯补足

[0055] 12%三唑磺草酮·氰氟草酯OD

[0056] 2.5%三唑磺草酮+9.5%氰氟草酯+6%乳化剂十二烷基苯磺酸钙+7%乳化剂苯乙基酚聚氧乙烯醚+5%乳化剂蓖麻油聚氧乙烯醚+2.5%增稠剂有机膨润土+2%增稠剂气相法二氧化硅+20%200#溶剂油+分散介质油酸甲酯补足

[0057] 8%三唑磺草酮SC

[0058] 8%三唑磺草酮+4%分散剂聚羧酸盐+2%润湿剂脂肪醇聚氧乙烯醚+0.25%增稠

剂黄原胶+0.5%增稠剂羧甲基纤维素+5%防冻剂丙三醇+0.1%消泡剂有机硅油+水补足

[0059] 18%三唑磺草酮·二氯喹啉酸WP

[0060] 4%三唑磺草酮+14%二氯喹啉酸+10%分散剂木质素磺酸钠+3%润湿剂十二烷基硫酸钠+10%填料白炭黑+填料高岭土补足

[0061] 12%三唑磺草酮·异丙隆OD

[0062] 4%三唑磺草酮+8%异丙隆+6%乳化剂十二烷基苯磺酸钙+7%乳化剂苯乙基酚聚氧乙烯醚+5%乳化剂脂肪醇聚氧乙烯醚+3%增稠剂有机膨润土+2%增稠剂气相法二氧化硅+10%200#溶剂油+分散介质油酸甲酯补足

[0063] 28%三唑磺草酮·敌稗OD

[0064] 3%三唑磺草酮+25%敌稗+6%乳化剂十二烷基苯磺酸钙+7%乳化剂苯乙基酚聚氧乙烯醚+5%乳化剂脂肪醇聚氧乙烯醚+3%增稠剂有机膨润土+2%增稠剂气相法二氧化硅+20%溶剂癸酰胺+分散介质油酸甲酯补足

[0065] 4%三唑磺草酮·胺唑草酮OD

[0066] 2.5%三唑磺草酮+1.5%胺唑草酮+6%乳化剂十二烷基苯磺酸钙+7%乳化剂苯乙基酚聚氧乙烯醚+5%乳化剂脂肪醇聚氧乙烯醚+3%增稠剂有机膨润土+2%增稠剂气相法二氧化硅+10%分散介质菜籽油+分散介质油酸甲酯补足

[0067] 34%三唑磺草酮·丙草胺ME

[0068] 5%三唑磺草酮+29%丙草胺+20%环己酮+10%乙醇+6%乳化剂十二烷基苯磺酸钙+12%乳化剂苯乙基酚聚氧乙烯醚+5%乳化剂苯乙基酚聚氧乙烯醚甲醛树脂缩合物+水补足

[0069] 30%三唑磺草酮·丁草胺EC

[0070] 3%三唑磺草酮+27%丁草胺+20%环己酮+10%N-甲基吡咯烷酮+6%乳化剂十二烷基苯磺酸钙+12%乳化剂壬基酚聚氧乙烯醚+5%乳化剂苯乙基酚聚氧乙烯醚甲醛树脂缩合物+溶剂100#溶剂油补足

[0071] 6%三唑磺草酮·双唑草腈SC

[0072] 4.5%三唑磺草酮+1.5%双唑草腈+4%分散剂苯乙基酚聚氧乙烯醚磷酸酯三乙醇胺盐+2%润湿剂十二烷基苯磺酸钠+0.25%增稠剂黄原胶+0.5%增稠剂羧甲基纤维素+5%防冻剂丙三醇+0.1%消泡剂有机硅油+水补足

[0073] 15%三唑磺草酮·辛酰溴苯腈ME

[0074] 5%三唑磺草酮+10%辛酰溴苯腈+20%环己酮+5%乙醇+6%乳化剂十二烷基苯磺酸钙+12%乳化剂苯乙基酚聚氧乙烯醚+5%乳化剂苯乙基酚聚氧乙烯醚甲醛树脂缩合物+水补足

[0075] 6%三唑磺草酮·氯氟吡啶酯EC

[0076] 5%三唑磺草酮+1%氟氯吡啶酯+10%环己酮+10%N-甲基吡咯烷酮+6%乳化剂十二烷基苯磺酸钙+12%乳化剂壬基酚聚氧乙烯醚+2%乳化剂苯乙基酚聚氧乙烯醚甲醛树脂缩合物+溶剂100#溶剂油补足

[0077] 30%三唑磺草酮·灭草松WDG

[0078] 3%三唑磺草酮+27%灭草松+10%分散剂木质素磺酸钠+3%润湿剂十二烷基硫酸钠+10%填料白炭黑+填料高岭土补足

[0079] 7%三唑磺草酮·硝磺草酮GR

[0080] 5%三唑磺草酮+2%硝磺草酮+2%润湿剂十二烷基硫酸钠+4%分散剂萘磺酸酯-甲醛缩合物+填料硅藻土补足

[0081] 20%三唑磺草酮·莎稗磷OD

[0082] 5%三唑磺草酮+15%莎稗磷+6%乳化剂十二烷基苯磺酸钙+7%乳化剂苯乙基酚聚氧乙烯醚+5%乳化剂脂肪醇聚氧乙烯醚+2%增稠剂有机膨润土+2%增稠剂气相法二氧化硅+分散介质油酸甲酯补足

[0083] 9%三唑磺草酮·异噁草松SE

[0084] 5%三唑磺草酮+4%异噁草松+4%分散剂苯乙基酚聚氧乙烯醚磷酸酯三乙醇胺盐+6%乳化剂壬基酚聚氧乙烯醚+0.2%增稠剂黄原胶+0.5%增稠剂硅酸镁铝+5%防冻剂丙三醇+0.1%消泡剂有机硅油+水补足

[0085] 6%三唑磺草酮·唑草酮OD

[0086] 4.5%三唑磺草酮+1.5%唑草酮+6%乳化剂十二烷基苯磺酸钙+7%乳化剂苯乙基酚聚氧乙烯醚+5%乳化剂脂肪醇聚氧乙烯醚+3%增稠剂有机膨润土+2%增稠剂气相法二氧化硅+分散介质油酸甲酯补足

[0087] 大田效果试验:水稻3叶后,稗草(湖南长沙采集种子)、千金子(湖北公安采集种子)3-4叶期,手动喷雾器,兑水量30公斤/667m²,采用茎叶喷雾均匀喷雾,小区面积50平方米,每处理重复4次施药后45天调查平均株防效(目测)效果如下,见表3。

[0088] 表3不同晶型的三唑磺草酮制剂防除水稻直播田杂草效果(%)——施药45d后防效

[0089]

| 药剂 | 用药量 g/hm ² | 稗草防效 (%) | 千金子防 效 (%) | 药剂 | 用药量 g/hm ² | 稗草防效 (%) | 千金子防 效 (%) |
|-------------------------------|--------------------------|-------------|---------------|------------------------------|--------------------------|-------------|---------------|
| 5%无定形态三唑 磺草酮 OD | 37.5 | 87.8 | 67.3 | 5%三唑磺草酮 A 晶型 OD | 37.5 | 40.5 | 33.5 |
| 12%无定形态三唑 磺草酮·氰氟草酯 OD | 90 | 93.1 | 87.5 | 12%三唑磺草酮 A 晶型·氰氟草酯 OD | 90 | 64.3 | 53.2 |
| 8%无定形态三唑 磺草酮 SC | 120 | 90.6 | 72.4 | 8%三唑磺草酮 A 晶型 SC | 120 | 43.2 | 37.5 |
| 18%无定形态三唑 磺草酮·二氯喹啉 酸 WP | 270 | 92.6 | 73.6 | 18%三唑磺草酮 A 晶型·二氯喹啉酸 WP | 270 | 67.4 | 35.1 |
| 12%无定形态三唑 磺草酮·异丙隆 OD | 90 | 97.5 | 90.5 | 12%三唑磺草酮 A 晶型·异丙隆 OD | 90 | 73.2 | 60.7 |
| 28%无定形态三唑 磺草酮·敌稗 OD | 210 | 98.5 | 90.4 | 28%三唑磺草酮 A 晶型·敌稗 OD | 210 | 72.1 | 65.3 |
| 4%无定形态三唑 磺草酮·胺唑草酮 OD | 60 | 100 | 95.4 | 4%三唑磺草酮 A 晶型·胺唑草酮 OD | 60 | 75.3 | 70.2 |
| 34%无定形态三唑 磺草酮·丙草胺 ME | 255 | 93.5 | 81.3 | 34%三唑磺草酮 A 晶型·丙草胺 ME | 255 | 54.4 | 45.6 |

[0090]

| | | | | | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------------------------------|------|------|------|
| 30%无定形态三唑 磺草酮·丁草胺 EC | 225 | 96.8 | 83.2 | 30%三唑磺草酮 A 晶型·丁草胺 EC | 225 | 74.4 | 73.3 |
| 6%无定形态三唑 磺草酮·双唑草腈 SC | 45 | 94.5 | 80.4 | 6%三唑磺草酮 A 晶型·双唑草腈 SC | 45 | 59.1 | 45.6 |
| 15%无定形态三唑 磺草酮·辛酰溴苯 腈 ME | 105 | 91.8 | 72.6 | 15%三唑磺草酮 A 晶型·辛酰溴苯腈 ME | 105 | 55.7 | 38.3 |
| 6%无定形态三唑 磺草酮·氯氟吡啶 酯 EC | 45 | 95.6 | 84.6 | 6%三唑磺草酮 A 晶型·氯氟吡啶酯 EC | 52.5 | 55.2 | 42.9 |
| 30%无定形态三唑 磺草酮·灭草松 WDG | 225 | 95.2 | 70.1 | 30%三唑磺草酮 A 晶型·灭草松 WDG | 225 | 53.6 | 39.1 |
| 7%无定形态三唑 磺草酮·硝磺草酮 GR | 52.5 | 91.7 | 90.5 | 7%三唑磺草酮 A 晶型·硝磺草酮 GR | 52.5 | 63.2 | 61.4 |
| 9%无定形态三唑 磺草酮·异噁草松 SE | 67.5 | 94.3 | 85.3 | 9%三唑磺草酮 A 晶型·异噁草松 SE | 67.5 | 56.3 | 44.1 |
| 20%无定形态三唑 磺草酮·莎稗磷 OD | 150 | 95.4 | 83.7 | 20%三唑磺草酮 A 晶型·莎稗磷 OD | 150 | 61.6 | 53.2 |
| 6%无定形态三唑 磺草酮·唑草酮 OD | 45 | 96.1 | 75.1 | 6%三唑磺草酮 A 晶型·唑草酮 OD | 45 | 60.6 | 40.9 |

[0091] 注：本试验中稗草对二氯喹啉酸具有一定抗性，105g/hm²二氯喹啉酸对稗草防效<10%。

[0092] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点，本行业的技术人员应该了解，本发明不受上述实施例的限制，上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原

理,在不脱离本发明原理的范围下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

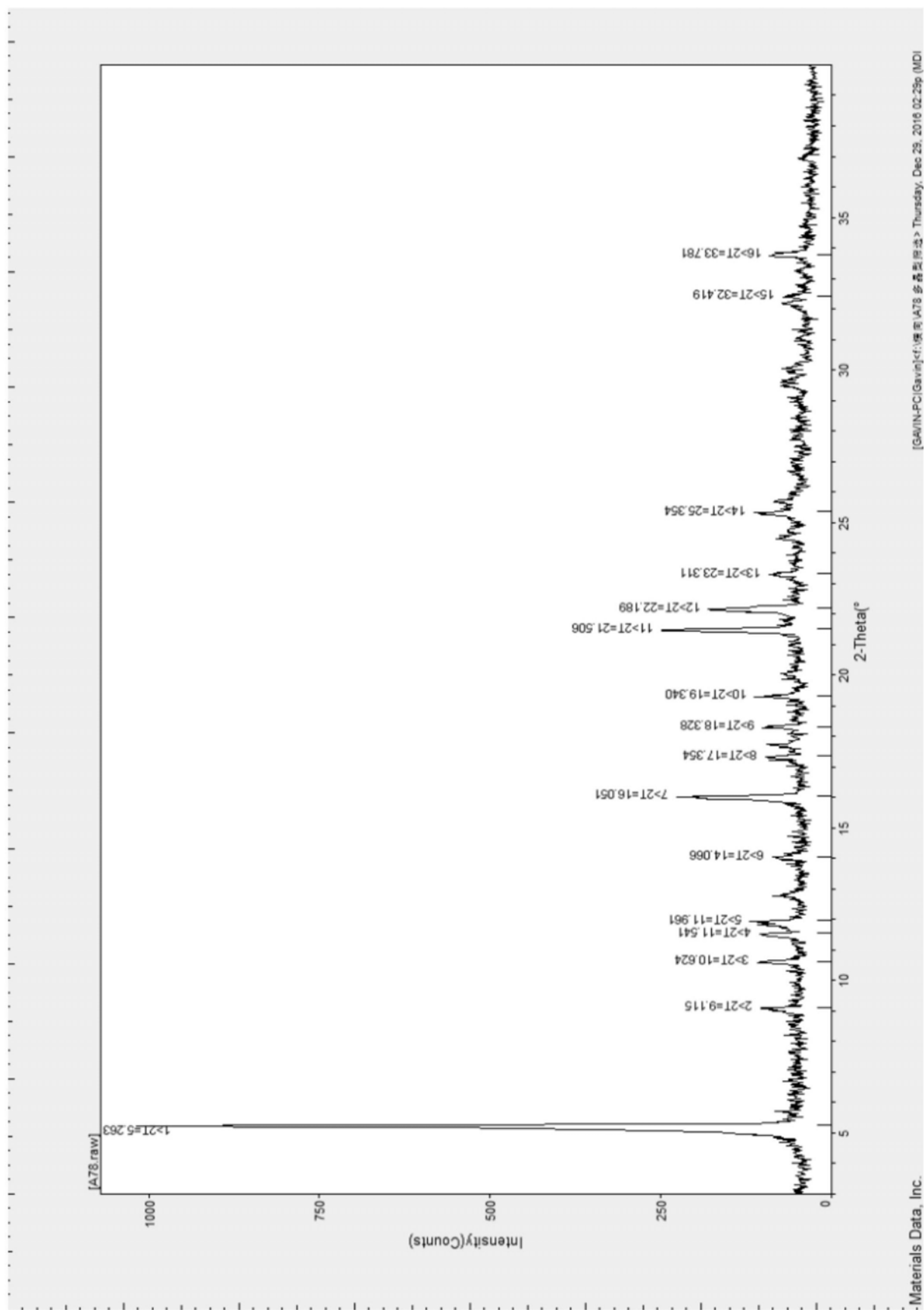


图1

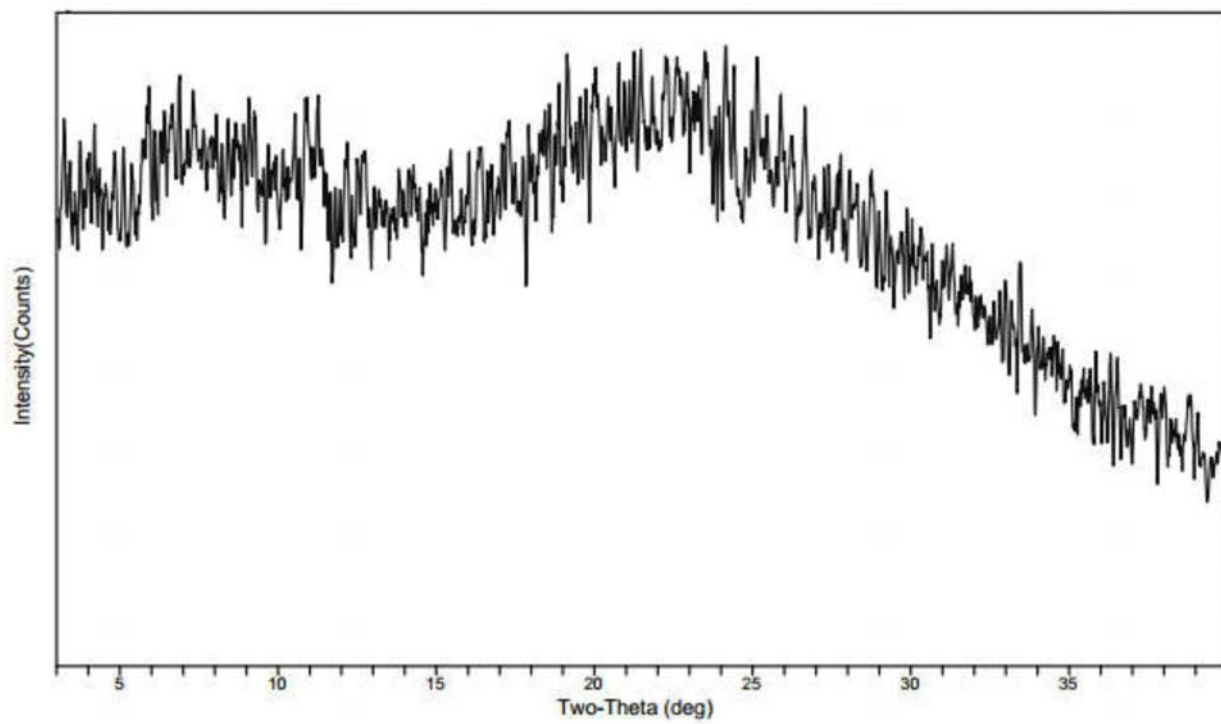


图2