



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102256485 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 30

(21) 申请号 200980150483. 0

A01P 13/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 18

A01N 25/28 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/139, 120 2008. 12. 19 US

(56) 对比文件

WO 0030451 A1, 2000. 06. 02, 第 23 页 25 行至第 24 页第 31 行.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 16

EP 0619073 A2, 1994. 10. 12, 第 4 页第 42 行至第 53 行, 第 6 页第 19 行至第 21 行.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/067520 2009. 12. 18

US 5705174 A, 1998. 01. 06, 全文.

慕小倩, 等. 除草剂对植物细胞有丝分裂的影响. 《杂草科学》. 1999, (第 1 期), 11-13, 36.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/070096 EN 2010. 06. 24

审查员 王廷廷

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 T·M·坎南 P·C·凯尔库斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

A01N 33/18 (2006. 01)

A01N 57/20 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书17页

(54) 发明名称

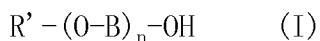
微胶囊化二硝基苯胺类除草剂的含水可流动浓缩组合物

(57) 摘要

本发明涉及微胶囊化的二硝基苯胺类除草剂(尤其是胺硝草)的含水可流动浓缩组合物,其可流动且具有改善的储存稳定性。所述组合物包含:
i. 50-400g/l 呈微胶囊形式的二硝基苯胺类除草剂,所述微胶囊包含含二硝基苯胺类除草剂(尤其是胺硝草)的核材料和聚合物壁材料,其中所述微胶囊分散于水相中;ii. 100-500g/l 溶于所述水相中的草甘膦盐,和 iii. 至少一种阴离子表面活性物质。

1. 一种可流动含水浓缩组合物,其包含:
 - i. 50-400g/l 呈微胶囊形式的至少一种二硝基苯胺类除草剂,所述微胶囊包含含所述二硝基苯胺类除草剂的核材料和聚合物壁材料,其中所述微胶囊分散于水相中;
 - ii. 100-500g/l 溶于所述水相中的草甘膦盐,和
 - iii. 至少一种阴离子表面活性物质,
 其中所述二硝基苯胺类除草剂选自胺硝草;
 所述聚合物壁材料选自聚脲、聚氨酯及其混合物。
2. 如权利要求 1 的组合物,其中所述草甘膦盐选自草甘膦钠盐、草甘膦铵盐、草甘膦钾盐、草甘膦二甘醇铵盐和草甘膦异丙基铵盐及其混合物。
3. 如权利要求 2 的组合物,其中所述草甘膦盐选自草甘膦钠盐、草甘膦异丙基铵盐及其混合物。
4. 如权利要求 1-3 中任一项的组合物,其中所述聚合物壁材料基于微胶囊量为 0.5-30 重量%。
5. 如权利要求 4 的组合物,其中所述聚合物壁材料基于微胶囊量为 1.5-15 重量%。
6. 如权利要求 1-3 中任一项的组合物,其中所述微胶囊具有 1-10 μm 的体积平均直径。
7. 如权利要求 5 的组合物,其中所述微胶囊具有 1-10 μm 的体积平均直径。
8. 如权利要求 1-3 中任一项的组合物,其中阴离子表面活性物质的总量基于所述组合物中的微胶囊为 0.1-10 重量%。
9. 如权利要求 7 的组合物,其中阴离子表面活性物质的总量基于所述组合物中的微胶囊为 0.1-10 重量%。
10. 如权利要求 1-3 中任一项的组合物,其中所述至少一种阴离子表面活性物质为含有多个磺酸根的阴离子低聚物或聚合物。
11. 如权利要求 9 的组合物,其中所述至少一种阴离子表面活性物质为含有多个磺酸根的阴离子低聚物或聚合物。
12. 如权利要求 10 的组合物,其中所述阴离子低聚物或聚合物选自氧化的碱木素、木素磺酸盐、木素硫酸盐、芳基磺酸甲醛缩合物的盐和芳基磺酸甲醛脲缩合物的盐及其混合物。
13. 如权利要求 11 的组合物,其中所述阴离子低聚物或聚合物选自氧化的碱木素、木素磺酸盐、木素硫酸盐、芳基磺酸甲醛缩合物的盐和芳基磺酸甲醛脲缩合物的盐及其混合物。
14. 如权利要求 1-3 中任一项的组合物,额外包含至少一种选自聚氧化乙烯-共-聚(C_3 - C_4 氧化烯)嵌段聚合物和式 I 化合物的中性表面活性化合物:

$$\text{R}'-(\text{O-B})_n-\text{OH} \quad (\text{I})$$
 其中
 R' 为具有 8-40 个碳原子且任选具有一个氧原子的烃基,
 B 为 C_2 - C_4 烷烃 -1, 2- 二基,且
 n 为 3-100。
15. 如权利要求 13 的组合物,额外包含至少一种选自聚氧化乙烯-共-聚(C_3 - C_4 氧化烯)嵌段聚合物和式 I 化合物的中性表面活性化合物:



其中

R' 为具有 8-40 个碳原子且任选具有一个氧原子的烃基，

B 为 C₂-C₄ 烷烃 -1, 2- 二基，且

n 为 3-100。

16. 如权利要求 1-3 中任一项的组合物，额外包含溶于所述水相中的水溶性无机盐。

17. 如权利要求 15 的组合物，额外包含溶于所述水相中的水溶性无机盐。

18. 如权利要求 16 的组合物，其中所述无机盐以 0.1-200g/l 的量存在。

19. 如权利要求 17 的组合物，其中所述无机盐以 0.1-200g/l 的量存在。

20. 如权利要求 16 的组合物，其中所述无机盐选自碱金属的硫酸盐、氯化物、硝酸盐、磷酸一氢盐和磷酸二氢盐，氨的硫酸盐、氯化物、硝酸盐、磷酸一氢盐和磷酸二氢盐，碱土金属的氯化物和硝酸盐以及硫酸镁。

21. 如权利要求 17-19 中任一项的组合物，其中所述无机盐选自碱金属的硫酸盐、氯化物、硝酸盐、磷酸一氢盐和磷酸二氢盐，氨的硫酸盐、氯化物、硝酸盐、磷酸一氢盐和磷酸二氢盐，碱土金属的氯化物和硝酸盐以及硫酸镁。

22. 如权利要求 20 的组合物，其中所述无机盐选自氯化钠、氯化钾、氯化钙、硫酸镁和硫酸铵。

23. 如权利要求 21 的组合物，其中所述无机盐选自氯化钠、氯化钾、氯化钙、硫酸镁和硫酸铵。

24. 如权利要求 1-3 中任一项的组合物，额外包含溶于所述水相中且不同于所述草甘膦盐的除草剂化合物的盐。

25. 如权利要求 23 的组合物，额外包含溶于所述水相中且不同于所述草甘膦盐的除草剂化合物的盐。

26. 如权利要求 24 的组合物，其中所述除草剂化合物的盐以 1-200g/l 的量存在。

27. 如权利要求 25 的组合物，其中所述除草剂化合物的盐以 1-200g/l 的量存在。

28. 如权利要求 1-3 中任一项的组合物，其中除所述二硝基苯胺类除草剂之外，所述微胶囊还包含选自除草剂和安全剂的至少一种其他活性化合物，其中所述至少一种其他活性化合物具有于 25°C 下不大于 10g/l 的水溶解度。

29. 如权利要求 27 的组合物，其中除所述二硝基苯胺类除草剂之外，所述微胶囊还包含选自除草剂和安全剂的至少一种其他活性化合物，其中所述至少一种其他活性化合物具有于 25°C 下不大于 10g/l 的水溶解度。

30. 如权利要求 28 的组合物，其中所述至少一种其他活性化合物与所述二硝基苯胺类除草剂以 1:9-9:1 的重量比存于所述微胶囊中。

31. 如权利要求 29 的组合物，其中所述至少一种其他活性化合物与所述二硝基苯胺类除草剂以 1:9-9:1 的重量比存于所述微胶囊中。

32. 如权利要求 1-31 中任一项的组合物在控制不希望的植物生长中的用途。

33. 一种控制不希望的植物生长的方法，其包括在不希望的植物出苗前、出苗过程中和/或出苗后，施用通过用水稀释如权利要求 1-31 中任一项的组合物而获得的含水桶混剂。

34. 一种制备如权利要求 1-31 中任一项的可流动含水浓缩组合物的方法，其包括：

i) 提供包含含二硝基苯胺类除草剂的核材料和包裹所述核材料的聚合物壁材料的微胶囊的含水悬浮液,其中所述微胶囊分散于所述悬浮液的水相中 ;和

ii) 将所述草甘膦盐溶于所述微胶囊的含水悬浮液中。

35. 草甘膦盐在提高含有 50-400g/l 微胶囊的可流动含水浓缩组合物的储存稳定性中的用途,其中所述微胶囊包含含二硝基苯胺类除草剂的核材料和包裹所述核材料的聚合物壁材料,其中所述微胶囊分散于水相中,

其中所述二硝基苯胺类除草剂选自胺硝草 ;

所述聚合物壁材料选自聚脲、聚氨酯及其混合物。

微胶囊化二硝基苯胺类除草剂的含水可流动浓缩组合物

[0001] 本发明涉及微胶囊化二硝基苯胺类除草剂（尤其是胺硝草（pendimethalin））的含水可流动浓缩组合物，其可流动且具有改善的储存稳定性。

[0002] 水不溶性农药通常配制成含水悬浮液浓缩物的形式，其也称为含水流动剂。悬浮液浓缩物为含有作为分散于含水介质中的细颗粒的农药的含水组合物。这类浓缩物中的农药浓度通常大于 10g/l，且大多为至少 50g/l。悬浮液浓缩物具有所需的可倾倒或泵送的液体性质，且可容易用水稀释成施用所需的浓度。与乳液浓缩物相反，悬浮液浓缩物具有无需采用水不混溶性有机溶剂的额外优点。

[0003] 通常与悬浮液浓缩物有关的问题为由配制剂的不稳定性所导致的沉降和结块，处理困难且使用上不可靠。在低熔点农药如二硝基苯胺类除草剂，尤其是胺硝草（为 N-(1-乙基丙基)-2,6-二硝基-3,4-二甲基苯胺的通用名）的情况下，这些问题很明显。与二硝基苯胺类除草剂（如胺硝草）的配制剂有关的另一个问题是由于二硝基苯胺类除草剂在熟化时往往形成大晶体，这类胺硝草会导致二硝基苯胺类除草剂颗粒的沉降增加且因此变得不稳定、处理困难且使用上不可靠。当将二硝基苯胺类除草剂的含水悬浮液浓缩物在 35°C 以上，尤其是 40°C 以上的温度下储存时，这些问题变得最为严重。

[0004] 原则上已知的是，倾向于从配制剂中分离的水不溶性活性成分的悬浮液浓缩物的储存稳定性可通过活性成分的微胶囊化，即通过提供其中活性成分以包含该活性成分的核材料以及包裹该核材料的聚合物壁材料的微胶囊形式存在的配制剂而提高。

[0005] US5,705,174 和 US5,910,314 描述了由聚合物壁材料包封的胺硝草颗粒（微胶囊化胺硝草）的含水可流动浓缩组合物，该浓缩组合物进一步包含大量无机盐或盐混合物。所述组合物通过将反应性壁形成材料和胺硝草的水不溶性溶液分散于该盐的水溶液中而制得。所述组合物显示出降低的大晶体形成倾向并因此具有良好的储存稳定性。US5,705,174 和 US5,910,314 的发明人认为该盐降低了胺硝草在悬浮液水相中的溶解度，并由此降低或消除了胺硝草从悬浮液中结晶的能力。然而，配制剂中的大量无机盐一直令人无法接受。

[0006] 因此，本发明目的是提供即使在升高的温度下仍可稳定储存、具有可接受的粘度，且具有良好或优异的除草活性且可避免大量无机盐的需求的二硝基苯胺类除草剂的含水配制剂。

[0007] 令人惊讶地发现，这些以及其他目的通过本发明所定义的可流动含水浓缩组合物实现。

[0008] 因此，本发明涉及一种可流动含水浓缩组合物，其包含：

[0009] i. 50-400g/l 呈微胶囊形式的二硝基苯胺类除草剂，其包含含二硝基苯胺类除草剂（尤其是胺硝草）的核材料和聚合物壁材料，其中所述微胶囊以包含分散于分散体水相中的微胶囊的含水分散体的形式存在；

[0010] ii. 100-500g/l 溶于水相中的草甘膦（glyphosate）盐，和

[0011] iii. 至少一种阴离子表面活性物质。

[0012] 令人惊讶地，草甘膦盐赋予微胶囊化的二硝基苯胺类除草剂组合物以提高的抗二

硝基苯胺类除草剂自微胶囊沥滤的稳定性,并因此提高包含呈微胶囊形式的二硝基苯胺类除草剂的含水微胶囊组合物的储存稳定性。这尤其令人惊讶,因为添加其他农药化合物的水溶性盐无法提高储存稳定性。因此,本发明还涉及草甘膦盐在提高包含 50-400g/l 微胶囊的可流动含水浓缩组合物的储存稳定性中的用途,所述微胶囊包含含二硝基苯胺类除草剂的核材料以及包裹该核材料的聚合物壁材料,其中该微胶囊分散于水相中。通过添加草甘膦盐而提高储存稳定性允许至少部分置换稳定微胶囊化二硝基苯胺类除草剂的配制剂通常所需的无机盐。本发明的发明人认为组合物储存稳定性的提高是由于草甘膦盐的添加降低了二硝基苯胺类除草剂在水相中的溶解度所致。溶解度降低减慢了二硝基苯胺类可能自微胶囊沥滤并随后形成结晶物质的过程。然而,其他因素也可能起作用。

[0013] 在本发明上下文中,术语“可流动”是指组合物为液态,且例如可倾倒或泵送。所述组合物通常具有根据 ASTM D 2196 借助布鲁克菲尔德粘度计测得的在 20°C 下至多为 1000mPa·s,例如 10-1000mPa·s,尤其是 15-600mPa·s 的粘度。

[0014] 在本发明上下文中,术语“微胶囊”是指颗粒材料,其中所述颗粒包含被聚合物壁材料包裹的核材料。根据本发明,所述核材料含有至少一种二硝基苯胺类除草剂以及任选的其他物质,例如油和 / 或具有降低的水溶解度 (25°C 下的溶解度通常不大于 10g/l,尤其是不大于 5g/l 或者甚至不大于 1g/l (去离子水)) 的其他农药化合物。

[0015] 微胶囊颗粒的粒度通常不超过 40 μm,优选不超过 30 μm。所给粒度为所谓的 D₉₀ 值,其应理解为至少 90 重量%的颗粒具有低于所述 D₉₀ 值的直径。优选所述微胶囊颗粒具有 0.5-20 μm,尤其是 1-10 μm 的平均粒度 (重均,也称为 D₅₀ 值)。优选至少 90 重量%的微胶囊颗粒具有 0.5-20 μm,尤其是 1-10 μm 的直径。所述微胶囊颗粒的粒度可通过常规方法,如光散射法测定。

[0016] 合适的二硝基苯胺类除草剂包括氟草胺 (benfluralin)、地乐胺 (butralin)、敌乐胺 (dinitramine)、丁氟消草 (ethalfluralin)、氟消草 (fluchloralin)、异乐灵 (isopropalin)、氟烯硝草 (methalpropalin)、磺乐灵 (nitralin)、黄草消 (oryzalin)、胺硝草、氨基丙氟灵 (prodiamine)、卡乐施 (profluralin) 和氟乐灵 (trifluralin) 及其混合物。若核材料含有胺硝草,即所述二硝基苯胺类除草剂为胺硝草或其与一种或多种上述二硝基苯胺类除草剂的混合物,则本发明的优势很明显。特别地,胺硝草为微胶囊或组合物中所含有的唯一二硝基苯胺类除草剂或占微胶囊或组合物中所含有的二硝基苯胺类除草剂的至少 90%。

[0017] 所述核材料可进一步含有油,例如烃类溶剂,如芳烃、链烷烃或异链烷烃,其优选具有 100°C 以上的沸点;植物油,如玉米油、菜子油;或脂肪酸酯,如 C₁₀-C₂₂ 脂肪酸的 C₁-C₁₀ 烷基酯,尤其是植物油的甲酯或乙酯,如菜子油甲酯或玉米油甲酯。在具体实施方案中,所述核材料不含本发明所定义的油,或含有基于核材料的重量为低于 10 重量%的所述油。

[0018] 所述核材料可进一步包含其他农药化合物,尤其是优选具有降低的水溶解度的农药化合物或安全剂,所述水溶解度在 25°C 下通常不大于 10g/l,尤其是不大于 5g/l 或者甚至不大于 1g/l (去离子水)。所述微胶囊的核材料中所含的合适除草剂例如包括:

[0019] - 氯乙酰胺类除草剂,如乙草胺 (acetochlor)、甲草胺 (alachlor)、丁草胺 (butachlor)、丁烯草胺 (butenachlor)、敌草乐 (delachlor)、安塔 (diethatyl)、克草胺 (dimethachlor)、异丙甲草胺 (metolachlor)、S- 异丙甲草胺 (metolachlor-S)、

吡草胺 (metazachlor)、丙草胺 (pretilachlor)、扑草胺 (propachlor)、异丙草胺 (propisochlor)、广草胺 (prynachlor)、猛杀草 (terbuchlor)、噻醚草胺 (thenylchlor)、二甲苯草胺 (xylachlor)、噻吩草胺 (dimethenamid)、精噻吩草胺 (dimethenamid-P) ;

[0020] - 氧乙酰胺类除草剂, 如氟噻草胺 (flufenacet) 和苯噻草胺 (mefenacet) ;

[0021] - 乙酰胺类除草剂, 如草乃敌 (diphenamid)、草萘胺 (napropamide) 和萘丙胺 (naproanilide) ;

[0022] - 四唑啉酮类除草剂, 如四唑草胺 (fentrazamide) ;

[0023] - 芳基脲类除草剂, 如氯溴隆 (chlorbromuron)、绿麦隆 (chlorotoluron)、枯草隆 (chloroxuron)、丁噁隆 (dimefuron)、敌草隆 (diuron)、噻二唑隆 (ethidimuron)、非草隆 (fenuron)、伏草隆 (fluometuron)、异丙隆 (isoproturon)、异恶隆 (isuron)、利谷隆 (linuron)、噻唑隆 (methabenzthiazuron)、秀谷隆 (metobromuron)、甲氧隆 (metoxuron)、绿谷隆 (monolinuron)、草不隆 (neburon)、环草隆 (siduron)、氟氧隆 (tetrafluron) 和丁唑隆 (buthiuron) ;

[0024] - 三嗪类除草剂, 如莠去津 (atrazine)、可乐津 (chlorazine)、草净津 (cyanazine)、环草津 (cyprazine)、草止津 (eglinazine)、草怕津 (ipazine)、麦苏百津 (mesoprazine)、环氰津 (procyazine)、丙草止津 (proglinazine)、扑灭津 (propazine)、另丁津 (sebuthylazine)、西玛津 (simazine)、特丁津 (terbuthylazine) 和草达津 (trietazine) ;

[0025] - 三嗪(二)酮类除草剂, 如特津酮 (ametrudione)、特草嗪酮 (amibuzin)、六嗪同 (hexazinone)、嗪丁草 (isomethiozin)、苯嗪草 (metamitron) 和赛克津 (metribuzin) ;

[0026] - 氨基甲酸苯酯类除草剂, 如异苯敌草 (desmedipham)、敌克草 (phenisopham)、苯敌草 (phenmedipham) 和乙苯敌草 (phenmedipham-ethyl) ;

[0027] - 腈类除草剂, 如糠草腈 (bromobonil)、溴苯腈 (bromoxynil)、羟敌草腈 (chloroxynil)、敌草腈 (dichlobenil)、碘草腈 (iodobonil) 和碘苯腈 (ioxynil) ;

[0028] - 甲硫基三嗪类除草剂, 如莠灭净 (ametryn)、叠氮津 (aziprotryne)、硫草净津 (cyanatryn)、敌草净 (desmetryn)、戊草津 (dimethametryn)、盖草津 (methoprotryne)、扑草净 (prometryn)、西草净 (simetryn) 和去草净 (terbutryn) ;

[0029] - 哒嗪酮类除草剂, 如达草灭 (norflurazon)、溴杀草敏 (brompyrazon)、杀草敏 (chloridazon)、敌米达松 (dimidazon)、氟哒草 (metflurazon)、达草灭 (norflurazon)、噁杀草敏 (oxapyrazon) 和比达农 (pydanon) ;

[0030] - 吡啶羧酰胺类除草剂, 如氟苯吡草 (flufenican)、吡氟草胺 (diflufenican) 和 picolinafen、氟丁酰草胺 (beflubutamid)、氟草同 (fluridone)、氟咯草酮 (flurochloridone) 和呋草酮 (flurtamone) ;

[0031] -4-HPPD 抑制剂, 如异噁氟草 (isoxaflutole)、硝磺酮 (mesotrione)、tembotrione、吡草磺 (topramezone) 和磺草酮 (sulcotrione) ;

[0032] - 吡啶类除草剂, 如氟硫草定 (dithiopyr) 或噻氟吡草 (thiazopyr) ; 和

[0033] - 除草剂安全剂, 如解草酮 (benoxacor)、喹氧乙酸 (cloquintocet)、抑害腈 (cyometrinil)、cyprosulfamide、抑害胺 (dichlormid)、dicyclonon、dietholate、解草唑 (fenchlorazole)、解草啶 (fencloirim)、解草安 (flurazole)、脞草安 (fluxofenim)、解草

呋 (furilazole)、isoxadifen、吡咯二酸 (mefenpyr)、mephenate、萘二甲酰、2,2,5-三甲基-3-(二氯乙酰基)-1,3-噁唑烷、4-(二氯乙酰基)-1-氧杂-4-氮杂螺[4.5]癸烷和解草腈 (oxabetrinil), 及其可农用盐 (条件是它们具有羧基)、它们的可农用衍生物。2,2,5-三甲基-3-(二氯乙酰基)-1,3-噁唑烷 [CAS 号 52836-31-4] 也称为 R-29148。4-(二氯乙酰基)-1-氧杂-4-氮杂螺[4.5]癸烷 [CAS 号 71526-07-03] 也称为 AD-67 和 MON 4660。

[0034] 优选其他农药化合物为选自氯乙酰胺类除草剂、氧乙酰胺类除草剂和除草剂安全剂的那些。

[0035] 在特别优选的实施方案中,所述二硝基苯胺类除草剂 (尤其是胺硝草) 占核材料的至少 80%, 尤其是至少 90%。在另一实施方案中,所述核材料包含 10-90 重量%, 尤其是 30-80 重量%的至少一种二硝基苯胺, 尤其是胺硝草, 以及 10-90 重量%, 尤其是 20-70 重量%的至少一种选自油和具有降低的水溶解度的农药化合物及其混合物的其他物质。

[0036] 在微胶囊中,所述核材料包封于主要为水不溶性的聚合物壁材料内。水不溶性是指该聚合物壁材料不溶于 20°C 的去离子水中或者在去离子水中具有至多 0.1g/l 的溶解度。合适壁材料的实例为聚酰胺、聚磺酰胺、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯或聚脲。优选壁材料为聚氨酯, 最优选为聚脲及其混合物。

[0037] 微胶囊颗粒中的聚合物壁材料的量通常不超过微胶囊材料 (即核材料与聚合物壁材料的总量) 的 30 重量%, 以确保活性物质由颗粒充分释放。另一方面, 聚合物壁材料的量通常为微胶囊材料的至少 0.5%, 以确保核材料的充分包封。微胶囊颗粒中的聚合物壁材料的量通常基于微胶囊颗粒的总重为 0.5-30 重量%, 优选为 1-20 重量%, 特别优选为 1.5-15 重量%。

[0038] 可用于本发明组合物的微胶囊颗粒可按照类似于现有技术的方式制备。其优选通过合适聚合物壁形成材料的界面聚合方法制备。界面聚合方法通常在核材料的含水油包水乳液或悬浮液中进行, 所述核材料包含溶于其中的至少一部分聚合物壁形成材料。在聚合过程中, 聚合物与核材料分离至核材料与水之间的界面处, 从而形成微胶囊壁。由此获得微胶囊材料的含水悬浮液。

[0039] 用于界面聚合的合适壁形成材料尤其包括 2- 或 3- 组分体系, 例如:

[0040] - 多官能异氰酸酯 / 多官能醇,

[0041] - 多官能异氰酸酯 / 多官能胺,

[0042] - 多官能异氰酸酯 + 多官能酸或酰基氯 / 多官能胺,

[0043] - 多官能酸或酰基氯 / 多官能醇,

[0044] - 多官能酸或酰基氯 / 多官能胺,

[0045] - 多官能磺酰氯 / 多胺,

[0046] - 脲 / 甲醛,

[0047] - 三聚氰胺 / 甲醛等。

[0048] 术语“多官能”是指各组分平均每分子具有至少 2 个官能团。微胶囊也可通过凝聚技术制备。

[0049] 用于界面聚合的优选壁形成材料尤其包括 2- 或 3- 组分体系, 例如:

[0050] - 多官能异氰酸酯 / 多官能醇,

[0051] - 多官能异氰酸酯 / 多官能胺, 和

[0052] - 多官能异氰酸酯 + 多官能酸或酰基氯 / 多官能胺。

[0053] 用于制备包含农药化合物的微胶囊的界面聚合方法已在现有技术中公开, 例如 3, 577, 515、US4, 280, 833、US5, 049, 182、US5, 229, 122、US5, 310, 721、US5, 705, 174、US5, 910, 314、W095/13698、W000/10392、W001/68234、W003/099005、EP619, 073 或 EP-A11, 109, 450, 引用其全部内容。

[0054] 在本发明非常优选的实施方案中, 所述聚合物壁材料为聚脲。聚脲通常通过使具有至少两个异氰酸酯基的多官能异氰酸酯 (= 多异氰酸酯) 与具有至少两个伯氨基的多官能胺 (= 多胺) 任选在多官能酰基氯存在下反应而生成, 从而生成聚脲壁材料。适于使用的多官能异氰酸酯包括二 - 和三 - 异氰酸酯, 其中异氰酸酯基与脂族或脂环族结构部分连接 (脂族异氰酸酯) 或与芳族结构部分连接 (芳族异氰酸酯)。合适的脂族二异氰酸酯实例包括四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯, 以及脂环族异氰酸酯, 如异佛尔酮二异氰酸酯、1, 4- 二异氰酸酯基环己烷和双 (4- 异氰酸酯基环己基) 甲烷。合适的芳族异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯 (TDI : 2, 4- 和 2, 6- 异构体的混合物)、二苯基亚甲基 -4, 4' - 二异氰酸酯 (MDI : **DESMODUR®** VL, Bayer Corp., Pittsburgh)、聚亚甲基聚苯基异氰酸酯 (**MONDUR®** MR, Bayer Corp., Pittsburgh)、**PAPI®** 和 **PAPI®** 135 (Upjohn Co.)、2, 4, 4' - 二苯基醚三异氰酸酯、3, 3' - 二甲基 -4, 4' - 二苯基二异氰酸酯、3, 3' - 二甲氧基 -4, 4' - 二苯基二异氰酸酯、1, 5- 亚萘基二异氰酸酯和 4, 4', 4'' - 三苯基甲烷三异氰酸酯。

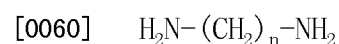
[0055] 同样合适的还有上述二异氰酸酯的高级低聚物, 如上述二异氰酸酯的异氰脲酸酯和缩二脲 (biurethes) 及其与上述二异氰酸酯的混合物。

[0056] 同样合适的还有通过将每摩尔多元醇与上述二异氰酸酯加成 (其中二异氰酸酯的摩尔数与各醇及其混合物的羟基数相等) 而获得的二异氰酸酯与多元醇 (如乙二醇、甘油和三羟甲基丙烷) 的加合物。以这种方式, 数分子二异氰酸酯经由脲烷基与所述多元醇连接, 从而形成高分子量聚异氰酸酯。特别合适的这类产物 (**DESMODUR®** L (Bayer Corp., Pittsburgh)) 可通过使 3 摩尔甲苯二异氰酸酯与 1 摩尔 2- 乙基甘油 (1, 1- 二羟甲基丙烷) 反应而制备。其他合适的产物可通过六亚己基二异氰酸酯或异氟尔酮二异氰酸酯与乙二醇或甘油加成而获得。

[0057] 优选多异氰酸酯为二苯基甲烷 -4, 4' - 二异氰酸酯以及优选具有 2. 1-2. 9 的平均官能度且通常具有 127-150 的异氰酸酯当量的二苯基甲烷 -4, 4' - 二异氰酸酯的高级低聚物 (聚亚甲基聚苯酚异氰酸酯)。

[0058] 二 - 和三 - 异氰酸酯 (如上文所提及的那些) 可单独使用或作为两种或更多种这类异氰酸酯的混合物使用。

[0059] 本发明范围内的合适多官能胺通常应理解为分子中包含两个和更多个伯氨基的那些化合物, 所述氨基可与脂族或芳族结构部分连接。合适的脂族多胺实例为下式的 α , ω - 二胺:



[0061] 其中 n 为 2-6 的整数。这类二胺的实例为乙二胺、1, 3- 丙二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺和六亚甲基二胺。优选二胺为六亚甲基二胺。

[0062] 其他合适的脂族多胺为下式的聚乙烯亚胺:

[0063] $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-\text{H}$

[0064] 其中 n 为 2-5 的整数。这类聚乙烯亚胺的代表性实例为二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺及五亚乙基六胺。

[0065] 其他合适的脂族多胺为二氧杂烷烃- α , ω -二胺,如下式的 4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺:

[0066] $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ 。

[0067] 合适的芳族多胺实例为 1,3-苯二胺、2,4-和 2,6-甲苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,5-二氨基萘、1,3,5-三氨基苯、2,4,6-三氨基甲苯、1,3,6-三氨基萘、2,4,4'-三氨基二苯醚、3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑和 1,4,5,8-四氨基蒽醌。不溶或不能充分溶于水的那些多胺可以以其盐酸盐形式使用。

[0068] 其他合适的多胺为除氨基外还包含磺基 (SO_3H) 或羧基的那些。这类多胺的实例为 1,4-亚苯基二氨基磺酸、4,4'-二氨基二苯基-2-磺酸或二氨基单羧酸(如鸟氨酸及赖氨酸)。

[0069] 多胺(如上文所提及的那些)可单独使用或作为两种或更多种多胺的混合物使用。

[0070] 各互补配对的壁形成组分的相对用量随其当量而改变。通常优选为约化学计量量,然而其中一种组分也可采用过量,尤其是过量的多异氰酸酯。壁形成组分的总量约等于聚合物壁形成材料的总量。

[0071] 本发明组合物通常以 50-400g/l, 优选 100-380g/l, 尤其为 150-350g/l 的总浓度包含至少一种微胶囊化的二硝基苯胺。优选微胶囊材料(聚合物壁材料+核材料)的总浓度为 100-420g/l, 优选 150-400g/l, 尤其为 200-380g/l。

[0072] 本发明组合物还包含至少一种草甘膦盐。所述草甘膦盐的总浓度可为 100-500g/l, 优选 150-480g/l, 尤其为 200-450g/l。

[0073] 微胶囊、草甘膦盐和其他活性成分的总浓度通常为 150-820g/l, 尤其为 250-800g/l, 更优选为 300-780g/l。

[0074] 草甘膦盐(以草甘膦计算)与二硝基苯胺类除草剂的重量比通常为 1:1-10:1, 优选为 1.2:1-4:1, 尤其为 1.5:1-3:1。

[0075] 优选所述草甘膦盐选自草甘膦钠盐、草甘膦铵盐、草甘膦钾盐、草甘膦二甘醇铵盐和草甘膦异丙基铵盐及其混合物。

[0076] 具体而言,所述草甘膦盐选自草甘膦钠盐、草甘膦异丙基铵盐及其混合物。

[0077] 本发明组合物进一步包含至少一种表面活性物质(也称为表面活性剂)。表面活性物质包括那些常用于农业悬浮液浓缩物和农药含水微胶囊配制剂中的乳化剂、保护性胶体、润湿剂和分散剂。所述表面活性剂可为非离子性、阴离子性和/或阳离子性。根据本发明,本发明组合物包含任选与至少一种非离子表面活性剂组合的至少一种阴离子表面活性剂。可用于本发明组合物中的合适表面活性剂例如公开于“McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual”, MC Publishing Corp., Ridgewood, NJ, USA1981; H. Stache, “Tensid-Taschenbuch”, 第二版, C. Hanser, Munich, Vienna, 1981; M. 与 J. Ash, “Encyclopedia of Surfactants”, 第 I-III 卷, Chemical Publishing Co., New York, NY, USA 1980-1981 中。

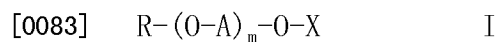
[0078] 以组合物中的微胶囊计,阴离子表面活性剂的总量优选为 0.2-10 重量%,尤其为 0.3-5 重量%,更优选为 0.5-3 重量%。组合物中的阴离子表面活性剂的总浓度优选为 1-45g/l,尤其为 2-40g/l,最优选为 3-30g/l。

[0079] 在本发明的优选实施方案中,所述组合物包含至少一种阴离子低聚或聚合表面活性物质 A,其包含多个阴离子基团,如羧酸根、磺酸根、膦酸根、硫酸根和 / 或磷酸根。优选所述阴离子基团选自磺酸根和羧酸根,尤其为磺酸根。这些低聚或聚合化合物中的阴离子基团可部分或完全中和。合适的抗衡离子为钠、钾、镁、钙和铵。低聚或聚合物质 A 的实例为乙氧基化的木素磺酸盐、木素磺酸盐、氧化木素的盐、苯乙烯-马来酸酐共聚物的盐,丙烯酸均聚物、共聚物 and 三元共聚物的盐,芳基磺酸甲醛缩合物的盐以及芳基磺酸甲醛脲缩合物(如萘磺酸甲醛缩合物、苯酚磺酸甲醛缩合物、甲酚磺酸甲醛缩合物等)的盐。

[0080] 所述组合物中的表面活性物质 A 的浓度优选为 1-45g/l,尤其为 2-40g/l,最优选为 3-30g/l。

[0081] 本发明特别优选的实施方案涉及一种组合物,其中所述至少一种阴离子表面活性物质 A 为包含多个磺酸根的阴离子低聚物或聚合物。具体而言,所述阴离子低聚物或聚合物选自氧化的碱木素、木素磺酸盐、木素硫酸盐、芳基磺酸甲醛缩合物的盐和芳基磺酸甲醛脲缩合物的盐及其混合物。

[0082] 可替代所述低聚或聚合表面活性物质 A 或与其一起使用的其他阴离子表面活性剂为选自如下物质的盐,尤其是钠盐、钾盐或铵盐的阴离子表面活性化合物 B:烷基磺酸、烷基磷酸、烷氧基化链烷醇与硫酸或磷酸的半酯、烷基芳基磺酸、烷基芳基磷酸、烷氧基化烷基苯酚与硫酸或磷酸的半酯,烷氧基化单-、二-或三-苯乙烯基苯酚与硫酸或磷酸的半酯,以及后者的甲醛缩合产物。在这些阴离子表面活性剂 B 中,优选为式 I 所示的那些:



[0084] 其中

[0085] R 为具有 8-40 个碳原子,优选 12-30 个碳原子且任选具有一个氧原子的烃基;

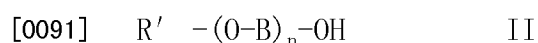
[0086] A 彼此独立地为 1,2-亚乙基、1,2-亚丙基或 1,3-亚丙基,尤其为 1,2-亚乙基;m 为 3-200,优选为 5-100,尤其优选为 5-50;且

[0087] X 为 SO_3M 或 PO_3M_2 ,其中 M 选自 H、碱金属如 K 和 A、碱土金属如 Ca 和 Mg,以及铵。优选 M 为碱金属,尤其为钠。

[0088] 具有 8-40 个碳原子的合适烃基 R 的实例为:具有 8-40 个碳原子,优选为 12-30 个碳原子的烷基,可被 1 个或 2 个具有 4-20 个碳原子的烷基取代的苯基,被苯氧基取代的苯基,其中苯基和 / 或苯氧基可包含具有 4-20 个碳原子的烷基,三苯乙烯基苯基等。在本发明的优选实施方案中,式 I 中的基团 R 为三苯乙烯基苯基。

[0089] 若存在的话,阴离子表面活性剂 B,尤其是表面活性化合物 I 的含量以水不溶性材料(即组合物中的微胶囊及任选的其他悬浮农药物质)的总量计为 1-30 重量%,尤其为 2-20 重量%,最优选为 3-15 重量%。

[0090] 本发明组合物也可包含非离子表面活性化合物(非离子表面活性剂)。优选的非离子表面活性剂包括下式 II 的中性表面活性化合物:



[0092] 其中

[0093] R' 为具有 8-40 个碳原子,更优选为 12-30 个碳原子且任选具有一个氧原子的烷基,

[0094] B 为 C₂-C₄ 烷烃 -1,2- 二基,如 1,2- 亚乙基、1,2- 亚丙基或 1,2- 亚丁基或其组合,更优选为 1,2- 亚乙基或其与 1,2- 亚丙基的组合,且

[0095] n 为 3-100,优选为 4-50,更优选为 5-40。

[0096] 合适的烷基 R' 实例包括对 R 所提及的基团。在本发明的优选实施方案中,基团 R' 为被一个 C₄-C₁₈ 烷基取代的苯基。

[0097] 若存在的话,非离子表面活性剂(尤其是式 II 表面活性化合物)的浓度基于所述组合物优选为 5-150g/l,尤其是 10-100g/l。在本发明的一个具体实施方案中,所述组合物不含非离子表面活性剂或包含低于 10g/l 的非离子表面活性剂,尤其是低于 5g/l 的非离子表面活性剂。

[0098] 除了所述微胶囊、草甘膦盐和表面活性物质之外,本发明组合物也可包含水溶性无机盐,其可由微胶囊的制备而产生或者可在其后添加。若存在的话,所述水溶性无机盐的浓度可为 1-200g/l,优选为 2-150g/l,尤其为 10-100g/l。在另一具体实施方案中,所述组合物不含水溶性无机盐,或者含有低于 10g/l,尤其是低于 1g/l 的水溶性无机盐。水溶性是指在 20°C 下在水中溶解度为至少 50g/l,尤其为至少 100g/l 或者甚至为至少 200g/l。这类无机盐优选选自碱金属的硫酸盐、氯化物、硝酸盐、磷酸一氢盐和二氢盐,氨的硫酸盐、氯化物、硝酸盐、磷酸一氢盐和二氢盐,碱土金属的氯化物和硝酸盐,以及硫酸镁。其实例包括氯化锂、氯化钠、氯化钾、硝酸锂、硝酸钠、硝酸钾、硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾、磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、氯化镁、氯化钙、硝酸镁、硝酸钙、硫酸镁、氯化铵、硫酸铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵等。优选的盐为氯化钠、氯化钾、氯化钙、硫酸铵和硫酸镁,其中尤其优选硫酸铵和硫酸镁。

[0099] 在本发明的具体实施方案中,所述组合物额外包含溶于水相且不同于草甘膦盐的除草剂化合物的盐。在该实施方案中,所述除草剂化合物的盐通常以 1-200g/l,尤其是 10-150g/l 的含量存在。草甘膦盐和其他除草剂盐的总浓度通常不超过 550g/l,优选为 110-550g/l,优选为 160-500g/l,尤其为 210-480g/l。

[0100] 合适的除草剂盐包括但不限于:

[0101] - 草铵膦 (glufosinate) 的盐,如草铵膦铵盐;

[0102] - 膦胺素 (fosamine) 的盐,如膦胺素铵盐;

[0103] - 咪唑啉酮类除草剂如甲基咪草烟 (imazapic)、咪草啶酸 (imazamox)、灭草烟 (imazapyr)、灭草啶 (imazaquin) 或咪草烟 (imazethapyr) 的盐,尤其是钠盐或铵盐,如咪草啶酸铵、甲基咪草烟铵、灭草烟异丙基铵、灭草啶铵、灭草啶钠和咪草烟铵;

[0104] - 嘧啶基羧酸酯类除草剂如嘧硫苯甲酸 (pyrithiobac)、双嘧苯甲酸钠 (bispyribac)、脞啶草 (pyriminobac)、嘧苯草脞 (pyribenzoxim) 或环酯草醚 (pyriftalid) 的盐,尤其是它们的钠盐;

[0105] - 苯甲酸类除草剂如麦草畏 (dicamba)、杀草畏 (tricamba)、草灭平 (chloramben) 和草芽平 (2,3,6-TBA (2,3,6- 三氯苯甲酸)) 的盐,尤其为钠盐、钾盐、铵盐或取代的铵盐,如甲铵盐、二甲铵盐和异丙铵盐,单-、二-和三羟基 -C₂-C₈ 烷基铵盐如羟乙基铵盐、二(羟乙基)铵盐、三(羟乙基)铵盐、羟丙基铵盐、二(羟丙基)铵盐和三(羟丙基)铵盐;

[0106] - 苯氧基羧酸类的盐,例如苯氧基乙酸类除草剂如 2,4-滴(2,4-D)、3,4-滴胺(3,4-DA)、2甲4氯(MCPA)、2,4,5-涕(2,4,5-T)的盐;苯氧基丙酸类除草剂如 2,4-滴丙酸(2,4-DP)、高 2,4-滴丙酸(2,4-DP-P)、氯苯氧丙酸(4-CPA)、3,4-滴丙酸(3,4-DP)、2,4,5-涕丙酸(fenoprop)、CMPP(2甲4氯丙酸(mecoprop))、2甲4氯丙酸(CMPP-P)的盐;以及苯氧基丁酸类除草剂如氯苯氧丁酸(4-CPB)、2,4-滴丁酸(2,4-DB)、3,4-滴丁酸(3,4-DB)、2,4,5-涕丁酸(2,4,5-TB)、2甲4氯丁酸(MCPB)的盐;尤其是钠盐、钾盐、铵盐或取代的铵盐如甲铵盐、二甲铵盐和异丙铵盐,单-、二-和三-羟基-C₂-C₈烷基铵盐如羟乙基铵盐、二(羟乙基)铵盐、三(羟乙基)铵盐、羟丙基铵盐、二(羟丙基)铵盐和三(羟丙基)铵盐;

[0107] - 吡啶羧酸类如氯氨吡啶酸(aminopyralid)、二氯皮考啉酸(clopyralid)、毒莠定(picloram)、定草酯(triclopyr)或氟草烟(fluroxypyr)的盐,尤其是其上文所定义的钠盐、钾盐、铵盐或取代的铵盐,和

[0108] - 喹啉羧酸类如二氯喹啉酸(quinclorac)或喹草酸(quinmerac)的盐,尤其是其上文所定义的钠盐、甲盐、铵盐或取代的铵盐。

[0109] 在另一实施方案中,所述组合物不包含溶于水相中且不同于草甘膦盐的除草剂化合物。

[0110] 在本发明的具体实施方案中,所述组合物额外包含悬浮于水相中的其他未包封的水不溶性农药化合物。在本上下文中,术语“水不溶性”是指在 25°C 下,各农药化合物在水中的溶解度不超过 10g/l,尤其是不超过 5g/l 或者甚至不超过 1g/l。水不溶性农药可以以颗粒形式或微胶囊形式存在。所述水不溶性农药优选为除草剂化合物,尤其是选自如下组的除草剂:二硝基苯胺类除草剂、氯乙酰胺类除草剂、氧乙酰胺类除草剂、乙酰胺类除草剂、四唑啉酮类除草剂、芳基脲类除草剂、三嗪类除草剂、三嗪(二)酮类除草剂、氨基甲酸苯酯类除草剂、腈类除草剂、甲硫基三嗪类除草剂、哒嗪酮类除草剂、吡啶羧酰胺类除草剂、4-HPPD 抑制剂和吡啶类除草剂、或除草剂的安全剂。

[0111] 所述其他农药颗粒的粒度一般不超过 40 μm,优选不超过 30 μm(D₉₀值)。悬浮的其他农药颗粒优选具有 0.5-20 μm,尤其是 1-10 μm 的平均粒度(重均,D₅₀值)。优选所述其他农药颗粒的至少 90 重量%具有 0.5-20 μm,尤其是 1-10 μm 的直径。

[0112] 悬浮于水相中的其他农药化合物通常以 1-200g/l,尤其是 10-150g/l 的含量存在。微胶囊及其他农药化合物的总含量一般不超过 550g/l,优选 55-520g/l,其中优选为 110-500g/l,尤其为 170-450g/l。

[0113] 在另一实施方案中,所述组合物不含悬浮于水相中的其他未包封的水不溶性农药化合物。

[0114] 本发明组合物可进一步包含常规助剂,例如常用于农药含水配制剂中的消泡剂、增稠剂、防冻剂、防腐剂、防沉降剂等。

[0115] 合适的增稠剂包括无机增稠剂,如粘土、水合硅酸镁,以及有机增稠剂,如多醣胶,例如黄原胶、瓜耳胶、阿拉伯树胶和纤维素衍生物。有机增稠剂的含量通常为 0.5-30g/l,优选为 1-10g/l,而无机增稠剂的含量通常为 0.5-30g/l,优选为 1-10g/l。

[0116] 用于防止本发明组合物被微生物破坏的合适防腐剂包括甲醛、对羟苯甲酸的烷基酯、苯甲酸钠、2-溴-2-硝基丙烷-1,3-二醇、邻苯基苯酚,噻唑啉酮如苯并异噻唑啉酮、5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉酮,五氯酚、2,4-二氯苄基醇及其混合物。防腐剂的含量通常

为 0.1-10g/l。

[0117] 合适的防冻剂包括可与水完全混溶的有机溶剂,如乙二醇、丙二醇、其他二醇类、甘油或尿素。

[0118] 本发明组合物可容易地通过将包含微胶囊化的二硝基苯胺类除草剂颗粒的第一种可流动含水组合物与草甘膦盐混合或者与含草甘膦盐的含水组合物混合而获得。本发明组合物优选通过如下方法制备,其包括:

[0119] i) 提供包含核材料(其包含二硝基苯胺类除草剂)和包裹该核材料的聚合物壁材料的微胶囊的含水悬浮液,其中所述微胶囊分散于悬浮液的水相中;和

[0120] ii) 将草甘膦盐溶于微胶囊的含水悬浮液中。

[0121] 提供微胶囊的含水悬浮液的方法是现有技术所已知的并且已在上文加以解释。具体而言,微胶囊的含水悬浮液通过在待包封的材料的含水悬浮液或乳液中进行所谓的界面聚合方法而提供。用于制备含农药化合物的微胶囊的界面聚合工艺的合适方法已公开于现有技术例如 3,577,515、US4,280,833、US5,049,182、US5,229,122、US5,310,721、US5,705,174、US5,910,314、W095/13698、W000/10392、W001/68234、W003/099005、EP619,073 或 EP-A11,109,450 中,引用其全部内容。

[0122] 若所述组合物包含其他活性成分,它们通常以类似的方式掺入组合物中,例如简单地将含微胶囊的第一种可流动含水组合物与其他农药化合物的含水组合物以及与草甘膦盐或其含水组合物混合。其他助剂可以以类似的方式掺入组合物中。

[0123] 所述第一种组合物与其他组合物的混合可通过用于将含水悬浮液与其他成分混合的常规方式实现。实施混合的温度并不重要,且通常可为 0-60°C,尤其是 10-50°C 或 20-35°C。

[0124] 本发明组合物可用于防治不希望的植物。由于其具有尤其是在超过 30°C 的温度,特别地为 35°C 或更高,甚至在超过 45°C 的温度下的较高储存稳定性,所述组合物易于处理。与二硝基苯胺类除草剂的常规配制剂或微胶化二硝基苯胺类除草剂配制剂相比,本发明组合物对不希望的植物有利地表现出优异的活性。因此,所述组合物比二硝基苯胺类除草剂的常规浓缩组合物更易处理。因此,本申请还涉及所述组合物在控制不希望的植物生长中的用途。

[0125] 本发明组合物适于防治大量有害植物,包括单子叶杂草,尤其是一年生杂草,如禾本科杂草(禾草),包括稗属(*Echinochloa*)物种如稗草(*Echinochloa crus-galli* var. *crus-galli*),马唐属(*Digitaria*)物种如马唐(*Digitaria sanguinalis*),狗尾草属(*Setaria*)物种如狗尾草(*Setaria viridis*)和大狗尾草(*Setaria faberii*),高粱属(*Sorghum*)物种如假高粱(*Sorghum halepense* Pers.),野燕麦属(*Avena*)物种如野燕麦(*Avena fatua*),蒺藜草属(*Cenchrus*)物种如蒺藜草(*Cenchrus echinatus*),雀麦属(*Bromus*)物种,黑麦草属(*Lolium*)物种,藨草属(*Phalaris*)物种,野黍属(*Eriochloa*)物种,黍属(*Panicum*)物种,臂形草(*Brachiaria*)属物种,一年生早熟禾属(annual bluegrass)(早熟禾(*Poa annua*)),看麦娘(*Alopecurus myosuroides*),柱穗山羊草(*Aegilops cylindrical*),偃麦草(*Agropyron repens*),阿披拉草(*Apera spica-venti*),牛筋草(*Eleusine indica*),中国狗牙根(*Cynodon dactylon*)等。

[0126] 本发明组合物还适于防治大量双子叶杂草,尤其是阔叶杂草,包括蓼属

(Polygonum) 物种如野荞麦 (*Polygonum convolvulus*), 苋属 (*Amaranthus*) 物种如马齿苋 (*Amaranthus retroflexus*), 藜属 (*Chenopodium*) 物种如普通藜 (*Chenopodium album* L.), 黄花稔属 (*Sida*) 物种如黄花稔 (*Sida spinosa* L.), 豚草属 (*Ambrosia*) 物种如普通豚草 (*Ambrosia artemisiifolia*), 刺苞菊属 (*Acanthospermum*) 物种, 春黄菊属 (*Anthemis*) 物种, 滨藜属 (*Atriplex*) 物种, 蓟属 (*Cirsium*) 物种, 旋花属 (*Convolvulus*) 物种, 白酒草属 (*Conyza*) 物种, 决明属 (*Cassia*) 物种, 鸭趾草属 (*Commelina*) 物种, 曼陀罗属 (*Datura*) 物种, 大戟属 (*Euphorbia*) 物种, 老鹳草属 (*Geranium*) 物种, 牛膝菊属 (*Galinsoga*) 物种, 牵牛花 (番薯属 (*Ipomoea*) 物种), 野芝麻属 (*Lamium*) 物种, 锦葵属 (*Malva*) 物种, 母菊属 (*Matricaria*) 物种, 大蒜芥属 (*Sysimbrium*) 物种, 茄属 (*Solanum*) 物种, 苍耳属 (*Xanthium*) 物种, 婆婆纳属 (*Veronica*) 物种, 堇菜属 (*Viola*) 物种, 普通繁缕 (*Stellaria media*), 苘麻 (*Abutilon theophrasti*), 大果田菁 (*Hemp sesbania* (*Sesbania exaltata* Cory)), 有距单花葵 (*Anoda cristata*), 鬼针草 (*Bidens pilosa*), 田芥 (*Brassica kabera*), 荠菜 (*Capsella bursa-pastoris*), 矢车菊 (*Centaurea cyanus*), 黄鼬瓣花 (*Galeopsis tetrahit*), 猪殃殃 (*Galium aparine*), 向日葵 (*Helianthus annuus*), 金钱草 (*Desmodium tortuosum*), 扫帚菜 (*Kochia scoparia*), 山木蓝 (*Mercurialis annua*), 勿忘草 (*Myosotis arvensis*), 虞美人 (*Papaver rhoeas*), 野萝卜 (*Raphanus raphanistrum*), 钾猪毛菜 (*Salsola kali*), 野芥 (*Sinapis arvensis*), 苣荬菜 (*Sonchus arvensis*), 遏蓝菜 (*Thlaspi arvense*), 万寿菊 (*Tagetes minuta*), 墨苜蓿 (*Richardia brasiliensis*) 等。

[0127] 本发明还适于防治大量一年生和多年生莎草科杂草, 包括莎草属 (*Cyperus*) 物种, 如香附子 (*Cyperus rotundus* L.)、油莎草 (*Cyperus esculentus* L.)、hime-kugu (*Cyperus brevifolius* H.)、莎草属杂草 (具芒碎米莎草 (*Cyperus microiria* Steud))、碎米莎草 (*Cyperus iria* L.) 等。

[0128] 本发明组合物适于在有用植物 (即作物) 中防除 / 防治常见有害植物。本发明组合物通常适于在如下作物中防除 / 防治不希望的植物生长:

[0129] - 粮食作物, 例如包括:

[0130] - 禾谷类如小麦 (*Triticum aestivum*) 和小麦类作物如硬粒小麦 (*T. durum*), 一粒小麦 (*T. monococcum*), 二粒小麦 (*T. dicoccon*) 和斯卑尔脱小麦 (*T. spelta*), 黑麦 (*Secale cereale*), 小黑麦 (*Tritiosecale*), 大麦 (*Hordeum vulgare*);

[0131] - 玉米 (*Zea mays*);

[0132] - 高粱 (例如甜高粱 (*Sorghum bicolor*));

[0133] - 稻 (稻属 (*Oryza*) 如水稻 (*Oryza sativa*) 和非洲水稻 (*Oryza glaberrima*);

[0134] 和

[0135] - 甘蔗;

[0136] - 豆类 (Legumes (豆科 (*Fabaceae*))), 例如包括大豆 (*Glycine max.*), 花生 (*Arachis hypogaea*) 和豆类作物如豌豆 (包括豌豆 (*Pisum sativum*), 木豆和豇豆), 菜豆 (包括蚕豆 (*Vicia faba*), 黑花豇豆属 (*Vigna*) 和黑色菜豆属 (*Phaseolus*)) 以及扁豆 (兵豆 (*lens culinaris* var.));

[0137] - 十字花科, 例如包括卡诺拉 (甘蓝型油菜 (*Brassica napus*)), 油菜 (*Brassica napus*), 卷心菜 (*B. oleracea* var.), 芥菜如芥菜 (*B. juncea*), 白菜 (*B. campestris*), 塌棵

菜 (*B. narinosa*)、黑芥 (*B. nigra*) 和地中海野芜菁 (*B. tournefortii*) ;以及芜菁 (*Brassica rapa* var.) ;

[0138] - 其他阔叶作物,例如包括向日葵、棉花、亚麻、亚麻子、糖用甜菜、土豆和西红柿;

[0139] -TNV 作物 (TNV :树、坚果和藤),例如包括葡萄,柑橘,仁果,例如苹果和梨,咖啡,开心果和油棕,核果,例如桃、杏仁、核桃、橄榄、樱桃、李和杏;

[0140] - 草皮、牧草和牧场;

[0141] - 洋葱和大蒜;

[0142] - 球茎观赏植物如郁金香和水仙;

[0143] - 针叶树和落叶树如松属 (*pinus*)、冷杉、橡树、枫树、山茱萸、山楂、海棠和鼠李属 (*rhamnus*) (鼠李);和

[0144] - 花园观赏植物如矮牵牛、万寿菊、玫瑰和金鱼草。

[0145] 本发明组合物很容易用水稀释至常用的所需施用浓度。由此获得的稀释组合物即可使用,并因此通常称为施用剂型或作为桶混剂。通过稀释本发明组合物而获得的桶混剂可在不希望的植物出苗之前(出苗前)、出苗过程中和/或出苗之后(出苗后)施用。因此,本发明还涉及一种控制不希望的植物生长的方法,其包括在不希望的植物出苗前、出苗过程中和/或出苗后施用通过用水稀释本发明组合物而获得的含水桶混剂。

[0146] 用于稀释本发明浓缩组合物的水的量通常为浓缩组合物体积的 10-10000 倍。

[0147] 桶混剂也可与作物种子一起施用。施用本发明组合物的另一种可能性是用本发明组合物的稀释施用剂型预处理作物种子。优选将本发明组合物施用至不希望的植物的叶子。特别地,所述稀释组合物以使得尽可能不喷雾至作物的叶子,而使组合物直接到达在下面生长的不希望(目标)植物的叶子或裸露的土壤表面(后引导或迟后施药)的方式施用。获得所希望的防治效果所需的施用率类似于采用二硝基苯胺类除草剂的常规悬浮液浓缩物时所需的施用率。

[0148] 以下实施例说明本发明:

[0149] I. 制备实施例

[0150] I. 1 胺硝草微胶囊悬浮液母液的制备(参照实施例 R1)

[0151] 制备水(553.9g)、40%的木素磺酸钠溶液(43.8g)、消泡剂(0.9g)和抗微生物剂(1.5g)的含水母液。将胺硝草的混合物(926.6g)加热至 65°C,然后在 535.7g 上述含水母液中添加 29.9g 基于 4,4'-二异氰酸酯基二苯基乙烷且具有 133 的当量和 31.1%的 NCO 含量的聚异氰酸酯(**Mondur®** MRS, Bayer Materialscience)。将该混合物加热至 65°C,并搅拌形成乳液。然后添加 1,6-六亚甲基二胺(HMDA,10.4g)在水(31.2g)中的溶液,并将混合物搅拌约 1 小时以形成微胶囊。然后添加由 62.6g 水、0.26g 增稠剂、1.31g 抗微生物剂和 1.31g 悬浮助剂组成的 66.5g 悬浮助剂的水溶液,并混合至均一。所得组合物具有如下总组分:

[0152]

胺硝草	57.90%w/w
壁材料	2.52%w/w*
木素磺酸钠	0.98%w/w
悬浮助剂	0.08%w/w
增稠剂	0.05%w/w
抗微生物剂	0.08%w/w
消泡剂	0.02%w/w
水	38.37%w/w

[0153] *假设 100%转化

[0154] 悬浮助剂:萘磺酸甲醛缩合产物的钠盐(例如 BASF SE 的 Morwet D-425)

[0155] 增稠剂:黄原胶

[0156] 消泡剂:聚硅氧烷基乳液

[0157] 抗微生物剂:2-甲基异噻唑-3-酮与 1,2-苯并异噻唑-3-酮的 1:1 混合物的 5%含水组合物 (Acticide MBS)

[0158] 实施例 1 和对比实施例 C2-C8:

[0159] 包含胺硝草微胶囊和水溶性除草剂盐的组合物的制备(一般程序)

[0160] 将参考实施例 R1 的悬浮液母液分成 8 份,每份为 150g 的子样品。将每份子样品与 100g 下述除草剂盐水溶液中一种混合至均一。

[0161]

实施例编号	溶液
1	草甘膦 IPA 盐 (45.8% w/w ae) **
C2 *	水
C3 *	麦草畏 DGA 盐溶液 (38.5% w/w ae) **
C4 *	麦草畏 DMA 盐溶液 (40% w/w ae) **
C5 *	2,4-滴铵盐溶液 (46.8% w/w ae) **
C6 *	二氯喹啉酸 DMA 盐溶液 (15.9% w/w ae) **
C7 *	灭草烟 IPA 盐溶液 (42.9% w/w ae) **
C8 *	咪草烟 IPA 盐溶液 (19.4% w/w ae) **

[0162] *对比实施例

[0163] **除草剂的浓度,按游离酸计算

[0164] IPA:异丙铵;DGA:二甘醇铵;DMA:二甲铵

[0165] 将如此获得的各配制剂分成 3 个子样品,并在 1 个月内于 40℃、50℃下以及经历 6 次冻融循环,进行储存稳定性试验;然后测试配制剂的物理性能,包括分离、沉降、倾向以及胶囊的胺硝草进入连续相中的沥滤(测定游离胺硝草,例如通过 HPLC 或 UV/VIS)。结果总结于表 1 中。

[0166] 表 1:

[0167]

实施例	1	C2	C3	C4
	在 40℃ 下储存 1 个月			
分离	无	46%	1%	3%
沉出	无	有	有-轻度	有
胶凝倾向	无	有-高度	无	中度
游离胺硝草	0.025	0.262	2.410	3.009
	在 50℃ 下储存 1 个月			
分离	无	47%	1%	12%
沉出	无	有	无	有
胶凝倾向	无	有-高度	无	轻度
游离胺硝草	0.019	0.157	3.098	3.097
	6 次冻融循环			
分离	无	19%	20%	3%
沉出	无	有	有	有
胶凝倾向	无	无	极轻度	轻度
游离胺硝草	0.022	0.184	1.993	2.356

[0168] 表 1(续表)

[0169]

实施例	C5	C6	C7	C8
在40°C下储存1个月				
分离	13%	40%	28%	43%
沉出	有	有	有	有
胶凝倾向	轻度至中度	高度	轻度至中度	中度
游离胺硝草	3.029	2.650	0.479	0.776
在50°C下储存1个月				
分离	20%	43%	23%	43%
沉出	有	有	有	有
胶凝倾向	轻度	高度	中度	高度

[0170]

实施例	C5	C6	C7	C8
游离胺硝草	3.111	2.393	0.499	0.711
6次冻融循环				
分离	32%	32%	16%	31%
沉出	有	有	有	有
胶凝倾向	高度	中度	中度	高度
游离胺硝草	3.078	0.546	0.068	0.302

[0171] 对比实施例 C2、C3、C4、C5、C6、C7 和 C8 的配制剂的稳定性差且显示胺硝草明显自胶囊沥滤至水相中。令人惊讶地,对比实施例 2 显示出低于对比实施例 C3-C8 的沥滤程度。与此相反,本发明实施例 1 未显示出明显的沥滤且具有良好的储存稳定性。

[0172] 参考实施例 R2-R10:

[0173] 胺硝草在草甘膦盐溶液中的溶解度研究

[0174] 为了支持上述储存稳定性研究,将胺硝草在商购草甘膦盐溶液中的溶解度与在水中和在 15% MgSO₄ 水溶液中的溶解度进行比较,以预测除草剂盐溶液具有降低胺硝草在含水连续相中的溶解度的能力。

[0175] 如下表所示,以异丙胺盐、钾盐、铵盐和钠盐的形式制备不同浓度的草甘膦盐溶液。将 2 克胺硝草(工业级)添加至 20 克各草甘膦盐溶液中。将各样品置于 65°C 下并使其达到平衡,使胺硝草在溶液中完全饱和。然后移出样品,并在 25°C 下储存并达到平衡。于 25°C 下 3 天后,将各溶液通过 0.45 μm GMF 过滤器过滤,测定溶于水相中的胺硝草,并与作为对照组的水和 15% MgSO₄ 水溶液比较。

[0176] 表 2

[0177]

实施例	水溶性盐溶液	胺硝草 (ppm)
R2	水 - 对照组	9.4
R3	15w/w%的 MgSO ₄ 溶液	4.8
R4	40w/w%的草甘膦 IPA 盐	4.6
R5	30w/w%的草甘膦 IPA 盐	4.5
R5	20w/w%的草甘膦 IPA 盐	3.3

[0178]

实施例	水溶性盐溶液	胺硝草 (ppm)
R6	40w/w%的草甘膦钾盐	3.1
R7	30w/w%的草甘膦钾盐	3.1
R8	20w/w%的草甘膦钾盐	3.7
R9	30w/w%的草甘膦铵盐	2.28
R10	30w/w%的草甘膦钠盐	0.684

[0179] 草甘膦 IPA 盐溶液显示胺硝草的溶解度下降程度相当于或优于 15% 的 MgSO₄ 溶液。此外,就胺硝草在水相中的溶解度下降程度而言,草甘膦钾盐溶液、铵盐溶液和钠盐溶液优于草甘膦 IPA 盐溶液。因此,其他草甘膦盐也可防止胺硝草自微胶囊沥滤出。

[0180] 实施例 9 :

[0181] 以类似参考实施例 1 所述的程序制备胺硝草微胶囊的悬浮液母液。然后将该悬浮液与 62% w/w 的草甘膦异丙铵含水浓缩溶液混合。所得的组合物包含如下总组分:

[0182]

胺硝草	33.00%w/w
壁材料	1.68%w/w*
木素磺酸钠	0.58%w/w
悬浮助剂	0.02%w/w
增稠剂	0.01%w/w
抗微生物剂	0.01%w/w
消泡剂	0.03%w/w
草甘膦IPA	40.00%w/w
水	24.67%w/w

[0183] *假设 100%转化

[0184] 在冻融以及于 40°C 和 50°C 的储存条件下,所述组合物显示出良好的物理和化学稳定性。在储存条件下,未观察到胺硝草的显著沥滤。