



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113473854 B

(45) 授权公告日 2023.04.04

(21) 申请号 202080016020.1
 (22) 申请日 2020.02.04
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 113473854 A
 (43) 申请公布日 2021.10.01
 (30) 优先权数据
 1902551.9 2019.02.26 GB
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2021.08.23
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2020/052725 2020.02.04
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02020/173675 EN 2020.09.03
 (73) 专利权人 先正达农作物保护股份公司
 地址 瑞士巴塞尔
 (72) 发明人 T·舒尔茨
 (74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
 有限公司 11038
 专利代理师 张敏
 (51) Int.Cl.
 A01N 25/04 (2006.01)
 A01N 37/42 (2006.01)

A01N 43/40 (2006.01)
 A01N 33/12 (2006.01)
 A01P 21/00 (2006.01)
 (56) 对比文件
 WO 2015075646 A1, 2015.05.28
 US 2003118614 A1, 2003.06.26
 CN 107242019 A, 2017.10.13
 CN 105658068 A, 2016.06.08
 US 2014378308 A1, 2014.12.25
 CN 105309437 A, 2016.02.10
 CN 105981733 A, 2016.10.05
 CN 104488893 A, 2015.04.08
 US 2015011392 A1, 2015.01.08
 US 2004031305 A1, 2004.02.19
 钟静芬. 乳剂的物理性及稳定性.《表面活性剂在药学中的应用》. 人民卫生出版社, 1996, 第197-198页.
 沈晋良. 水乳剂.《农药加工与管理》. 中国农业出版社, 2002,
 Ewa Jakubiak等. Evaluation of growth regulators in spelt wheat.《Progress in Plant Protection》. 2013, 第53卷(第1期), 第87-90页.

审查员 万华林

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称
配制品

(57) 摘要

本发明涉及一种乳剂, 所述乳剂包含 (i) 包含农用化学品A的水相; 以及 (ii) 包含农用化学品B的油相; 其中将相 (i) 分散于相 (ii) 中; 或者将相 (ii) 分散于相 (i) 中; 农用化学品A选自甲哌鎧盐、矮壮素盐及这些盐的混合物; 农用化学品B是抗倒酯; 前提是所述乳剂不是微乳剂。本发明还涉及如下乳剂, 所述乳剂是掺水即用型乳剂; 涉及这种乳剂用于调节植物生长的用途; 以及这种乳剂用于预防和/或减少作物植物倒伏的用途。

CN 113473854 B

1. 一种乳剂,所述乳剂包含
 - (i) 包含农用化学品A的水相;以及
 - (ii) 包含农用化学品B的油相;其中将相(i)分散于相(ii)中;或者将相(ii)分散于相(i)中;农用化学品A选自甲哌鎗盐、矮壮素盐及这些盐的混合物;
农用化学品B是抗倒酯;
前提是所述乳剂不是微乳剂,
进一步包含乳化剂,其中所述乳化剂包括聚乙烯醇。
2. 如权利要求1所述的乳剂,其中将相(ii)分散于相(i)中。
3. 如权利要求1或2所述的乳剂,其中农用化学品A是甲哌鎗氯化物或矮壮素氯化物。
4. 如权利要求1或2所述的乳剂,所述乳剂进一步包含位于相(i)和相(ii)之间的界面处的固体颗粒。
5. 如权利要求1或2所述的乳剂,其中农用化学品A的浓度为200g/l至600g/l。
6. 如权利要求1或2所述的乳剂,其中农用化学品B的浓度为25g/l至150g/l。

配制品

[0001] 本发明涉及一种乳剂,该乳剂包含

[0002] (i) 包含农用化学品A的水相;以及

[0003] (ii) 包含农用化学品B的油相;

[0004] 其中将相(i)分散于相(ii)中;或者将相(ii)分散于相(i)中;农用化学品A选自甲哌鎇盐、矮壮素盐及这些盐的混合物;农用化学品B是抗倒酯;前提是该乳剂不是微乳剂。本发明还涉及如下乳剂,该乳剂是掺水即用型(ready mix)乳剂;涉及这种乳剂用于调节植物生长的用途;以及这种乳剂用于预防和/或减少作物植物倒伏的用途。

[0005] WO 2015/075646 A1披露了一种掺水即用型微乳剂,其含有抗倒酯和矮壮素氯化物。然而,已经发现在此类微乳剂中,抗倒酯表现出较差的化学稳定性并且在储存测试期间可能会显著分解;技术人员面临的问题是提供具有改善的化学稳定性的替代性配制品。

[0006] 令人惊讶的是,现在已经发现某些乳剂(而非微乳剂)表现出显著改善的抗倒酯的化学稳定性。

[0007] 因此,本发明提供了一种乳剂,该乳剂包含

[0008] (i) 包含农用化学品A的水相;以及

[0009] (ii) 包含农用化学品B的油相;

[0010] 其中将相(i)分散于相(ii)中;或者将相(ii)分散于相(i)中;农用化学品A选自甲哌鎇盐、矮壮素盐及这些盐的混合物;

[0011] 农用化学品B是抗倒酯;前提是该乳剂不是微乳剂。

[0012] 乳剂可以通过可溶性乳化剂、固体颗粒、或者可溶性乳化剂和固体颗粒的组合来稳定。

[0013] 当将相(i)分散于相(ii)中时,乳剂是油包水乳剂(E0);当将相(ii)分散于相(i)中时,乳剂是水包油乳剂(EW)。

[0014] 适当地将相(ii)分散于相(i)中;乳剂是水包油乳剂(EW)。

[0015] 优选地,农用化学品A选自甲哌鎇氯化物和矮壮素氯化物;更优选地是甲哌鎇氯化物。

[0016] 农用化学品B是抗倒酯。

[0017] 乳剂是一种液体在第二液体连续相中的分散体,其中相关的两种液体基本上不相溶,或相互混溶性有限。为了形成乳剂,将这两种互不相溶的相混合,同时提供足够的能量使一个相分解成分散于另一相中的液滴。能量输入可以采用不同的形式,例如搅拌、超声、或通过狭窄孔口重复强制流动。

[0018] 乳剂的稳定性或不稳定性的基本因素是分散的液体的液滴与其他连续液相之间的界面张力(即自由能)程度。

[0019] 通过比较,微乳剂是与水不混溶有机溶液、水和表面活性剂的热力学稳定的且各向同性的液体混合物,其中该微乳剂会在组分简单混合后自发形成(WO 2015/075646 A1)。

[0020] 由于不太有利的界面张力,水包油乳剂(EW)和油包水乳剂(E0)在热力学上不稳定,并且随着时间推移将聚结,导致相分离。为了减缓乳剂液滴的聚结,可以通过添加乳化

剂来稳定乳剂液滴。此类乳化剂可以是吸附在液体/液体界面的表面活性剂、聚合物或固体颗粒。乳化剂减少相之间的界面张力,从而促进乳剂液滴的形成。它们还形成物理屏障,阻止乳剂液滴聚结。

[0021] 胶体固体可以通过吸附到液体-液体界面来稳定分散的乳剂液滴(即在本发明中,在相(i)和相(ii)之间的界面处可以进一步包含固体颗粒)。这类乳剂是皮克林(Pickering)乳剂。胶体固体必须足够小,以便能覆盖乳剂液滴表面。胶体固体必须具有对形成分散相以及连续相的两种液体的足够的亲合力,使得它们能够吸附至液体-液体界面,从而稳定该乳剂。多种固体材料可用作本发明中任何皮克林乳剂的胶体稳定剂,包括碳黑、金属氧化物、金属氢氧化物、金属碳酸盐、金属硫酸盐、不溶于配制品中存在的任何组分的聚合物、二氧化硅和粘土。胶体粘土颗粒可以是交联的。

[0022] 胶体固体的特定实例包括氧化锌、氧化铁、氧化铜、氧化钛、氧化铝、碳酸钙、沉淀二氧化硅和气相二氧化硅、天然粘土和合成粘土(例如凹凸棒石、高岭石和**Laponite®**)以及它们的混合物。胶体固体可以是表面改性的二氧化硅,例如通过二甲基二氯硅烷、十六烷基硅烷或氧化铝的存在或通过烷烃装饰而改性的气相二氧化硅或沉淀二氧化硅。

[0023] 皮克林乳剂也可包含抗絮凝剂(例如**Sokalan®**PA 30CL)。

[0024] 交联皮克林乳剂也可包含助留剂(例如**Pluronic®**6400)。

[0025] 本发明中,适合用作胶体稳定剂的聚合物包括聚合物纤维,其已被改性以赋予所述纤维表面活性特性。

[0026] 表面活性剂是降低水的表面张力的化合物。表面活性剂的实例是离子型(阴离子型、阳离子型或两性型)和非离子型表面活性剂。表面活性剂也可用作乳化剂。根据本发明的乳剂典型地包含至少一种表面活性剂(一种、两种、三种或更多种表面活性剂)。

[0027] 合适的离子表面活性剂是芳族磺酸(例如木质素磺酸、苯酚磺酸、萘磺酸、二丁基萘磺酸或脂肪酸)的碱盐、碱土金属盐和铵盐,烷基-和烷基芳基磺酸盐,烷基硫酸盐,月桂基醚硫酸盐和脂肪醇硫酸盐,以及硫酸化的十六醇、十七醇和十八醇、脂肪醇乙二醇醚的盐,磺化萘及其衍生物与甲醛的缩合物,萘或萘磺酸与苯酚和甲醛的缩合物,聚羧酸盐或烷氧基化醇的磷酸酯。

[0028] 合适的非离子表面活性剂是聚氧乙烯辛基酚醚、烷氧基化醇(例如,乙氧基化异辛基、辛基-或壬基-苯酚)、烷基苯基聚乙二醇醚、三丁基苯基聚乙二醇醚、烷基芳基聚醚醇、异十三烷醇、脂肪醇/环氧乙烷缩合物、乙氧基化蓖麻油、聚氧乙烯烷基醚或聚氧丙烯烷基醚、月桂醇聚乙二醇醚乙酸酯、山梨糖醇酯、木质素-亚硫酸盐废液以及蛋白质、变性蛋白质、多糖(例如甲基纤维素)、疏水改性淀粉、聚乙烯醇(例如**Mowiol®**)、聚烷氧基化物、聚乙烯胺、聚乙烯亚胺、聚乙烯吡咯烷酮及其共聚物或嵌段聚合物。

[0029] 优选的非离子表面活性剂是聚乙烯醇。特别优选的是通过聚乙酸乙烯酯皂化制备的聚乙烯醇,其皂化度为至少60%,但优选80%-95%。这类合适的产物是从注册商标**Mowiol®**下可商购获得的那些。特别优选的聚乙烯醇是**Mowiol®**4-88,其分子量为大约31,000道尔顿,并且皂化度为86.7-88.7mol%。

[0030] 油相包含基本上不溶解或变得不与水混溶的液体。用作油相的合适油的实例包括但不限于植物油,甲基化植物油,芳香族油和烃类溶剂(例如芳香族化合物或脂肪族酯)。农

用化学品B本身可以是油,或者可以在疏水性溶剂中溶解以形成油相,或者可以分散于油相中,或被吸收到本发明的油相和水相的界面。

[0031] 本发明的乳剂任选地含有奥斯特瓦尔德(Ostwald)熟化抑制剂。适合用于本发明的奥斯特瓦尔德熟化抑制剂在分散相中可溶解或可混溶,或它们本身充当分散相,该分散相含有基本上不溶于连续相的至少一种活性成分,或具有吸附到连续相和分散相之间的液体-液体界面的活性成分作为胶体固体。奥斯特瓦尔德熟化抑制剂必须对分散相比对连续相具有更多的亲和力。适合用于水包油乳剂的奥斯特瓦尔德熟化抑制剂包括溶剂,例如植物油、甲基化植物油、矿物油、液态烃溶剂、和分子量为至少200道尔顿(优选地分子量为至少400道尔顿)的聚合物或低聚物。适合的聚合物的实例是苯乙烯、烷基苯乙烯、异戊二烯、丁烯、丁二烯、丙烯腈、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、氯乙烯、偏二氯乙烯和乙烯基酯的聚合物和共聚物。

[0032] 聚合物共稳定剂可与胶体固体组合使用以稳定乳剂液滴。用于本发明的聚合物共稳定剂是水溶性聚合物,这些水溶性聚合物具有足够高的分子量,在某些pH、温度或电解质浓度条件下是可溶的,并且当这些参数中的一个或多个发生改变时,这些水溶性聚合物的溶解度降低,并且溶解度的降低足以使得固体胶体颗粒絮凝。聚合物的溶解度可以通过pH敏感基团控制,pH敏感基团可以包括但不限于聚环氧乙烷或电解质依赖性基团,其中聚合物在高电解质强度下的溶解度更低,可包括但不限于聚丙烯酸和聚乙烯类。代表性聚合物共稳定剂包括但不限于羟丙基纤维素、羟甲基丙基纤维素、羟乙基纤维素、羟甲基纤维素、丙烯酸接枝聚合物和聚乙烯醇。

[0033] 典型地,农用化学品B以25g/l至150g/l,适当地从33g/l至100g/l存在于乳剂中。

[0034] 典型地,农用化学品A以200g/l至600g/l,适当地225g/l至500g/l存在于乳剂中。

[0035] 适当地,抗倒酯以50g/l至100g/l存在于乳剂中,而甲哌鎓氯化物以225g/l至450g/l存在于乳剂中。

[0036] 适当地,抗倒酯以33g/l至50g/l存在于乳剂中,而矮壮素氯化物以400g/l至600g/l(优选地500g/l)存在于乳剂中。

[0037] 总体上,任何农用化学活性成分(农用化学品A或农用化学品B)将以约0.000001% w/w至约90%w/w、优选地0.001%w/w至约90%w/w的浓度存在。本发明的农用化学品组合物可以呈即用型配制品的形式或适用于由最终使用者进一步稀释的浓缩物的形式,并且农用化学品和(i)加上(ii)的共混物的浓度将进行相应调整。当处于浓缩形式时,本发明的组合物典型地独立地含有农用化学品A和农用化学品B,其各自占总组合物的从1%至90%w/w、更优选从2%至75%w/w、甚至更优选从3%至50%w/w。

[0038] 本发明的组合物可以涉及被设计成用于添加到农民的水喷雾罐中的浓缩物,或者它们可以直接施用而无需进一步稀释。本发明还涉及组合物,其是当浓缩物与喷雾罐中的水混合时在农民的水喷雾罐中产生的。

[0039] 本发明的组合物可包括其他成分,例如粘度改性剂、消泡剂、抗菌剂、着色剂或香料。

[0040] 本发明的组合物可以呈掺水即用型乳剂配制品形式,包装在单个容器中并在稀释后可直接立即使用。

[0041] 本发明还考虑通过乳剂聚合来制备胶囊悬浮液配制品。

[0042] 本发明的混合物可用于调节植物生长的方法中,该方法包括向一种或多种植物施用有效量的组合物。

[0043] 本发明的组合物可用于预防和/或减少作物植物倒伏的方法中,该方法包括向一种或多种植物施用有效量的组合物。

[0044] 本发明的组合物可用于增强根系的方法中,该方法包括向一种或多种植物施用有效量的组合物。

[0045] 上述方法可以涉及一种或多种植物,这些植物是油菜或单子叶植物,优选地选自谷类、稻、玉米和甘蔗;更优选地,这些植物是谷类植物。

[0046] 上述方法可以涉及将有效量的组合物以从0.5至5l/ha、更适当地1至3l/ha的比率施用。

[0047] 以下实例证明了与根据本发明的乳剂相关的改善的化学稳定性。除非另外说明,所有浓度和比例均按重量计。

[0048] 实例1

[0049] 本实例提供了根据本发明的乳剂,该乳剂包含抗倒酯(以100g/l的浓度)及矮壮素氯化物(以450g/l的浓度)。

[0050] 乳剂A:将矮壮素氯化物(36.7g)和水(27.4g)装入100ml容器内。用桨式搅拌器搅拌混合物,直到矮壮素氯化物已完全溶解。添加**Imerys®**RL0 7645粘土(8.0g)并通过用桨式搅拌器搅拌混入。用**Silverson®**高剪切混合器(5000rpm)混入抗倒酯在**Solvesso®**200ND中的50%w/w溶液(16.0g),同时保持温度低于25℃。10分钟内,形成了均质的乳剂。

[0051] 乳剂B:将矮壮素氯化物(36.7g)和水(27.4g)装入100ml容器内。用桨式搅拌器搅拌混合物,直到矮壮素氯化物已完全溶解。添加**Mowiol®**4-88在水中的20%w/w溶液(8.1g)。通过用桨式搅拌器搅拌使混合物均质化。用**Silverson®**高剪切混合器(5000rpm)混入抗倒酯在**Solvesso®**200ND中的50%w/w溶液(16.0g),同时保持温度低于25℃。10分钟内,形成了均质的乳剂。

[0052] 实例2

[0053] 本实例提供了根据本发明的乳剂,该乳剂包含抗倒酯(以100g/l的浓度)及甲哌鎘氯化物(以450g/l的浓度)。

[0054] 乳剂C:将甲哌鎘氯化物(114.2g)和水(60.8g)装入380ml容器中。用桨式搅拌器搅拌混合物,直到甲哌鎘氯化物已完全溶解。使用桨式搅拌器将**Imerys®**RL0 7645粘土(25.4g)混入。使用**Silverson®**高剪切混合器(5000rpm)将粘土分散5分钟,同时保持温度低于25℃。添加抗倒酯在**Solvesso®**200ND中的50%w/w溶液(49.9g),同时持续高剪切混合(5000rpm)。5分钟后,形成了均质的乳剂。通过添加水(15.8g)来调整浓度。通过用桨式搅拌器搅拌2小时使配制品均质化。

[0055] 乳剂D:将甲哌鎘氯化物(68.9g)和水(46.0g)装入250ml容器中。用桨式搅拌器搅拌混合物,直到甲哌鎘氯化物已完全溶解。添加**Mowiol®**4-88在水中的20%w/w溶液(15.1g),并将混合物用桨式搅拌器搅拌10分钟。用**Silverson®**高剪切混合器(5000rpm)混入抗倒酯在**Solvesso®**200ND中的50%w/w溶液(30.1g),同时保持温度低于25℃。10分

钟后,形成了均质的乳剂。

[0056] 实例3

[0057] 这是一个对比实例。

[0058] 微乳剂E:根据W0 2015/075646 A1中第18页表1来制备包含抗倒酯(以2.14%w/w的浓度)和矮壮素氯化物(以25%w/w的浓度)的微乳剂。

[0059] 溶液F:在使用前,将抗倒酯在50℃下熔化。将甲哌鎗氯化物(28.7g)、水(6.9g)、乙醇(69.1g)和抗倒酯(6.6g)装入150ml玻璃瓶中。将瓶在滚筒上放置16小时。此时形成均质的澄清溶液。

[0060] 溶液G:在使用前,将抗倒酯在50℃下熔化。将甲哌鎗氯化物(28.7g)、水(6.4g)、1,2-丙二醇(91.0g)和抗倒酯(6.6g)装入150ml玻璃瓶中。将瓶在滚筒上放置16小时。此时形成均质的澄清溶液。

[0061] 实例4

[0062] 本实例说明了抗倒酯在矮壮素氯化物存在下的稳定性。

[0063] 根据上述实例,对乳剂和对比微乳剂进行加速储存测试(54℃下2周),由此使用标准分析技术测量抗倒酯的化学稳定性;下表1中给出了与在-18℃下储存的参考样品相比时,剩余的抗倒酯的浓度(以百分比计),其中给出了抗倒酯[TXP]加矮壮素氯化物[CCC]的浓度(g/l):

[0064] 表1

	配制品	混合配伍物	TXP :: CCC (g/l)	配制品类型	54℃下2周 后的TXP
[0065]	E	矮壮素氯化物	20 :: 235	微乳剂	75%
	A	矮壮素氯化物	100 :: 450	皮克林乳剂	99%
	B	矮壮素氯化物	100 :: 450	乳剂	99%

[0066] 抗倒酯在根据本发明的乳剂配制品中的化学稳定性显著强于在微乳剂中。

[0067] 实例5

[0068] 本实例说明了抗倒酯在甲哌鎗氯化物存在下的稳定性。

[0069] 根据上述实例,对乳剂和对比溶液进行加速储存测试(54℃下2周),由此使用标准分析技术测量抗倒酯的化学稳定性;下表2中给出了与在-18℃下储存的参考样品相比时,剩余的抗倒酯的浓度(以百分比计),其中给出了抗倒酯[TXP]加甲哌鎗氯化物[MPQ]的浓度(g/l):

[0070] 表2

配制品	混合配伍物	TXP :: MPQ (g/l)	配制品类型	54°C下2周 后的TXP
[0071] F	甲哌鎗氯化物	50 :: 225	溶液	74%
G	甲哌鎗氯化物	50 :: 225	溶液	77%
C	甲哌鎗氯化物	100 :: 450	皮克林乳剂	99%
D	甲哌鎗氯化物	100 :: 450	乳剂	98%

[0072] 抗倒酯在根据本发明的乳剂配制品中的化学稳定性显著强于在溶液中。