



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103327813 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 25

(21) 申请号 201180065755. 4

代理人 陈桢

(22) 申请日 2011. 11. 18

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

A01N 25/32(2006. 01)

61/416, 338 2010. 11. 23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 07. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/061294 2011. 11. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02012/071248 EN 2012. 05. 31

(71) 申请人 陶氏益农公司

地址 美国印第安纳州

(72) 发明人 S. 迪特马森 D. J. 林斯科特

S. L. 威尔逊 P. J. 霍瓦德

D. G. 奥斯 B. M. 唐纳 E. 谢尔德

J. 科布 M. 伍德鲁夫 R. 伯克

S. M. 弗古森 C. 加鲁普

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

含有降低量的安全剂的乙草胺的除草胶囊混悬液

(57) 摘要

本申请提供了包含具有确定粒度、壳壁组合物和厚度的微囊的乙草胺含水除草胶囊混悬液，其中含有乙草胺和降低浓度的除草剂安全剂。所述乙草胺含水除草胶囊混悬液在谷物中提供商业上可接受的杂草防治和选择性。

1. 含水乙草胺胶囊混悬液, 含有降低浓度的除草剂安全剂, 所述混悬液包含:
  - a) 微囊, 对于所述胶囊混悬液而言, 所述微囊为约 200g/L 至约 700g/L, 所述微囊包含:
    - i) 不溶于水的聚脲壳壁, 所述不溶于水的聚脲壳壁通过可溶于水的二胺单体与可溶于油的聚异氰酸酯单体间的界面缩聚反应来制备, 其中氨基与异氰酸酯基的摩尔比小于 1.1, 壳壁厚度大于约 50nm 且小于约 150nm, 且平均粒度约 2  $\mu$ m 至约 15  $\mu$ m, 和
    - ii) 内部液态芯, 对于所述胶囊混悬液而言, 所述内部液态芯具有约 200 克 / 升 (g/L) 至约 550g/L 的乙草胺和约 0g/L 至约 50g/L 的除草剂安全剂, 其中所述乙草胺与所述除草剂安全剂的重量比大于约 10, 其中所述内部液态芯与所述不溶于水的聚脲壳壁的重量比为约 6 至约 30;
  - b) 连续水相, 对于所述胶囊混悬液而言, 所述连续水相为约 250g/L 至约 750g/L 的水; 和
  - c) 乳化表面活性剂和分散表面活性剂中的至少一种, 对于所述胶囊混悬液而言, 所述乳化表面活性剂和分散表面活性剂中的至少一种为约 1g/L 至约 100g/L。
2. 权利要求 1 的含水乙草胺胶囊混悬液, 其中所述除草剂安全剂为解草啉、解毒啉、解草胺腈、啶酰菌胺、烯丙酰草胺、dicyclonon、增效磷、解草啉、解草啉、解草胺、氟草肟、解草噁唑、isoxadifen、解草烷、解草烯、mefenpyr、mephenate、萘酚、解草腈或它们的混合物或衍生物。
3. 权利要求 1 的含水乙草胺胶囊混悬液, 其中所述除草剂安全剂为烯丙酰草胺。
4. 权利要求 1 的含水乙草胺胶囊混悬液, 其中所述可溶于油的聚异氰酸酯单体为聚亚甲基聚苯基异氰酸酯。
5. 权利要求 1 的含水乙草胺胶囊混悬液, 其中所述可溶于水的二胺单体为乙二胺、丙二胺或异丙二胺。
6. 权利要求 1 的含水乙草胺胶囊混悬液, 其中所述聚异氰酸酯单体为聚亚甲基聚苯基异氰酸酯且所述可溶于水的二胺单体为乙二胺。
7. 权利要求 1 的含水乙草胺胶囊混悬液, 其中所述分散表面活性剂为十二烷基苯磺酸钙、异丁醇引发的 EO-P0 嵌段共聚物和石油烃溶剂的混合物。
8. 权利要求 1 的含水乙草胺胶囊混悬液, 其中所述含水乙草胺胶囊混悬液进一步包含另外的除草剂。
9. 权利要求 8 的含水乙草胺胶囊混悬液, 其中另外的除草剂为莠去津、呋草磺、苯达松、氟丙嘧草酯、异噁草酮、二氯吡啶酸、氟草津、麦草畏、2,4-二氯苯氧乙酸、二氟吡隆、敌草隆、茵草敌、双氟磺草胺、氟噻草胺、氟啉啶草、氟烯草酸、氯氟吡氧乙酸、甲酰胺磺隆、fumiclorac、草甘膦、草铵膦、草铵膦、吡氯磺隆、咪唑啉酮、异噁氟草酮、pyroxasulfone、利谷隆、甲基磺草酮、唑草磺胺、嗪草酮、烟嘧磺隆、乙氧氟草醚、胺硝草、氟嘧磺隆、氟磺隆、砒嘧磺隆、西玛津、磺草酮、特丁津、噻吩磺隆、噻磺隆或它们的混合物。
10. 改善含有乙草胺的除草喷雾施用对谷物安全性的方法, 其包括使用权利要求 1 的含水乙草胺胶囊混悬液。
11. 制备含有乙草胺和降低浓度的除草剂安全剂的含水微囊混悬液的方法, 所述方法包括:

a) 将水和可溶于水的或可分散于水的成分与可溶于油的分散表面活性剂或乳化表面活性剂、乙草胺、所述除草剂安全剂及聚异氰酸酯单体组合,并通过所述组合的高剪切匀浆化直至得到所希望的乳剂油微滴粒度来形成水包油乳剂;和

b) 通过向所述水包油乳剂中加入可溶于水的二胺单体来形成聚脲囊壳壁以提供所述含水微囊混悬液。

12. 权利要求 11 的方法,其中所述除草剂安全剂为解草嗪、解毒啞、解草胺腈、烯丙酰草胺、dicyclonon、增效磷、解草啞、解草啞、解草胺、氟草肟、解草噁啞、isoxadifen、解草烷、解草烯、mefenpyr、mephenate、解草腈或它们的混合物或衍生物。

13. 权利要求 11 的方法,其中所述除草剂安全剂为烯丙酰草胺。

14. 权利要求 11 的方法,其中所述除草剂安全剂为解草噁啞。

15. 权利要求 11 的方法,其中所述聚异氰酸酯单体为聚亚甲基聚苯基异氰酸酯。

16. 权利要求 11 的方法,其中所述可溶于水的二胺单体为乙二胺、丙二胺或异丙二胺。

17. 权利要求 11 的方法,其中所述聚异氰酸酯单体为聚亚甲基聚苯基异氰酸酯且所述可溶于水的二胺单体为乙二胺。

18. 权利要求 11 的方法,其中所述分散表面活性剂为十二烷基苯磺酸钙、异丁醇引发的 EO-PO 嵌段共聚物和石油烃溶剂的混合物。

19. 权利要求 11 的方法,进一步包括向所述含水胶囊混悬液中加入另外的除草剂。

20. 权利要求 19 的方法,其中所述另外的除草剂为莠去津、呋草磺、苯达松、氟丙嘧草酯、异噁草酮、二氯吡啶酸、氟草津、麦草畏、2,4-二氯苯氧乙酸、二氟吡隆、敌草隆、茵草敌、双氟磺草胺、氟噻草胺、氟啞啞草、氟烯草酸、氯氟吡氧乙酸、甲酰胺磺隆、fumiclorac、草甘膦、草铵膦、草铵膦、吡氯磺隆、咪唑啉酮、异噁氟草酮、pyroxasulfone、利谷隆、甲基磺草酮、啞草磺胺、啞草酮、烟嘧磺隆、乙氧氟草醚、胺硝草、氟嘧磺隆、氟磺隆、啞嘧磺隆、西玛津、磺草酮、特丁津、噻吩磺隆、噻磺隆或它们的混合物。

## 含有降低量的安全剂的乙草胺的除草胶囊混悬液

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2010 年 11 月 23 日提交的美国临时专利申请 61/416, 338 的权益。

### 背景技术

[0003] 氯乙酰胺类除草剂, 例如, 乙草胺 (acetochlor)、甲草胺 (alachlor)、丁草胺 (butachlor)、甲酚噁草胺 (dimethenamide)、异丙甲草胺 (metolachlor)、精异丙甲草胺 (S-metolachlor) 和毒草胺 (propachlor), 被广泛用于作物如谷物、花生、马铃薯、大豆、菜籽、甜菜、高粱 (蜀黍)、芸豆和棉花中杂草的防治。依据氯乙酰胺除草剂的性质及预期的应用或用途, 这些除草剂的组合物也可含有除草剂安全剂或解毒剂。

[0004] 本领域中的多种除草剂安全剂是众所周知的, 例如, 烯丙酰草胺 (dichlormid) (N, N-二烯丙基二氯乙酰胺)、2, 2, 5-三甲基-3-二氯乙酰基-噁唑烷 (R-29148) 和解草噁唑 (furalazole) (3-(二氯乙酰基)-5-(2-呋喃基)-2, 2-二甲基噁唑烷)。除草剂安全剂与除草剂一起使用以最小化或消除除草剂可能对作物植株造成的任何植物毒性效应, 而同时不降低对目标杂草的除草活性水平。现代农业中除草剂安全剂的使用, 例如, 由 J. Davies 在“Herbicide Safeners - Commercial Products and Tools for Agrochemical Research,” in the Pesticide Outlook, February 2001, pg10 - 15, The Royal Society of Chemistry 2001 (DOI:10. 1039/b100799h) 中已有描述。

[0005] 除草剂的微囊制剂通常用来实现包含在囊芯中的包囊的除草剂通过囊的壁或壳壁向施用区域的控制释放。当适当使用时, 通过控制释放, 结果是包囊的除草剂的更好的耐久性和其对土壤中残存杂草的防治的更长的利用度。除草剂从微囊中的控制释放有时也可提供改善的作物选择性。已知的微囊化操作对制造具有良好杂草防治的制剂通常是足够的, 然而, 当优化给定除草剂活性成分和任选的除草剂安全剂由微囊的释放速率以获得可以接受的杂草防治而使作物损伤最小化至商业上可接受的水平时会遇到困难。

[0006] 对于当前的微囊化技术, 包含在微囊芯中的除草剂通常至少部分通过壳壁经分子扩散来释放。调整壳壁厚度以增加或减少除草剂释放速率是具有挑战性的。薄壳壁可能对本领域内储存、搬运或喷雾施用期间过早的力学破裂 (premature mechanical rupture) 敏感, 该破裂能导致过早的除草剂释放。然而, 如果壳壁厚度增加太多, 由于除草剂释放被延缓或太缓慢, 生物功效很快降到临界性能水平。对壁厚度也有实际限制, 其可由界面聚合作用来实现, 这是因为随着聚合物沉淀, 所述反应变成扩散控制的且因此变得非常缓慢。

### 发明内容

[0007] 本申请描述了含有降低浓度的除草剂安全剂的含水乙草胺胶囊混悬液。所述含有降低浓度的除草剂安全剂的含水乙草胺胶囊混悬液包含, 对于所述胶囊混悬液而言, 含约 200g/L 至约 700g/L 的微囊。所述微囊包含不溶于水的聚脲壳壁和内部液态芯, 所述不溶于水的聚脲壳壁通过可溶于水的二胺单体与可溶于油的聚异氰酸酯单体间的界面缩聚反应来制备, 其中氨基与异氰酸酯基的摩尔比小于 1.1, 壳壁厚度大于约 50nm 且小于约 150nm,

且平均粒度约  $2\ \mu\text{m}$  至约  $15\ \mu\text{m}$ ；所述内部液态芯，对于所述胶囊混悬液而言，含约 200 克 / 升 (g/L) 至约 550g/L 的乙草胺和约 0g/L 至约 50g/L 的除草剂安全剂，其中乙草胺与所述除草剂安全剂的重量比大于约 10，其中所述内部液态芯与所述不溶于水的聚脲壳壁的重量比为约 6 至约 30。所述含有降低浓度地除草剂安全剂的含水乙草胺胶囊混悬液还包含连续水相以及乳化表面活性剂与分散表面活性剂中的至少一种，该水相对于所述胶囊混悬液而言，包含约 250g/L 至约 750g/L 的水；该表面活性剂对于所述胶囊混悬液而言，包含约 1g/L 至约 100g/L。所述含水乙草胺胶囊混悬液可任选地包含一种或多种惰性制剂成分。改善含有乙草胺的除草喷雾施用对谷物安全性的方法包括使用这些含水乙草胺胶囊混悬液。

[0008] 另外，本申请还描述了含有乙草胺和降低量的除草剂安全剂的含水微囊混悬液的制备方法。所述方法包括，将水、可溶于水的或可分散于水的成分与可溶于油的分散表面活性剂或乳化表面活性剂、乙草胺、所述除草剂安全剂和聚异氰酸酯单体组合，并通过所述组合的高剪切匀浆化 (high shear homogenization) 直至得到希望得到的乳剂油微滴粒度来形成水包油乳剂，再通过将可溶于水的二胺单体加到所述水包油乳剂中来形成聚脲囊壳壁，以提供所述含水微囊混悬液。

### 具体实施方式

[0009] 本申请描述了新型含水组合物和制备这种组合物的方法，该组合物包含微囊化的乙草胺和降低量的具有改善的生物学性能的除草剂安全剂。当相比于已知的微囊化的乙草胺和除草剂安全剂组合物时，这种组合物提供意想不到和令人惊讶的作物安全性及等同或更好的杂草防治。另外，这些组合物对发芽前和发芽后施用至谷物的杂草的选择性防治都是有效的。

[0010] 通常，本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的包裹的乙草胺除草剂组合物，通过使得含有二胺单体的连续水相与含有乙草胺、除草剂安全剂和聚异氰酸酯单体的不连续的油相接触来制备。聚脲壳壁是在所述二胺单体与所述聚异氰酸酯单体间的聚合反应中在前述乳化的油 - 水混合物（水包油乳剂）的油 / 水界面形成的，由此形成具有含有乙草胺和所述降低量的除草剂安全剂的液态芯的微囊。

[0011] 组成和过程变量可被控制用来改变本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体，该变量包括，例如，氨基与异氰酸酯基的摩尔比、壳壁组合物、芯材料与壳壁材料的重量比、芯材料组合物、平均微囊粒度、加工条件如混合剪切与时间以及它们的组合。本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体，当与已知组合物和方法相比时，其用在发芽前和发芽后施用至谷物时引起较小的作物损伤而同时实现商业上可接受的杂草防治。甚至当使用小于本申请所述的水分散体中的微囊液态芯中除草剂安全剂的标准量时，可以获得这种改善的作物安全性。

[0012] 本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体的微囊壳壁优选包括聚脲聚合物，该聚合物是通过可溶于水的、每个分子具有两个氨基的胺单体与至少一种可溶于油的、每个分子具有两个或更多个异氰酸酯基的聚异氰酸酯单体间的反应，用通常为本领域技术人员所熟知的方法来形成的。乙草胺除草剂和除草剂安全剂芯材料从如本申请所描述来制备的微囊中的释放通常是由所述微囊的物理属性来控制的，所述物理属性例如，微囊壳壁的组合物、壳壁的厚度、液态芯与壳壁的重量比和微囊的

粒度。

[0013] 本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体可通过将所述液态芯材料包裹至聚脲壳壁中来制备,该壳壁可通过可溶于水的二胺单体和至少一种可溶于油的聚异氰酸酯单体在一定浓度的反应介质中反应来形成,所述浓度使得该反应介质包含相比于所述异氰酸酯基小于 1.1 摩尔当量的氨基。可选择地,反应介质中来自所述二胺单体的氨基的摩尔浓度和来自至少一种聚异氰酸酯单体(即,一种异氰酸酯、两种异氰酸酯的共混物、三种异氰酸酯的共混物等)的异氰酸酯基的摩尔浓度使得胺摩尔当量浓度与异氰酸酯摩尔当量浓度的比小于 1.1。具体举例来说,胺摩尔当量浓度与异氰酸酯摩尔当量浓度的比小于或等于 1.0。

[0014] 如本申请所述的微囊的聚脲囊壁可通过选自聚异氰酸酯的至少一种可溶于油的单体和选自二胺的至少一种可溶于水的胺单体间的界面缩聚作用来形成。聚异氰酸酯单体的实例包括聚亚甲基聚苯基异氰酸酯如 PAPI<sup>®</sup> 27(The Dow Chemical Company;Midland, MI 的商标)。可溶于水的二胺单体的实例包括,但不限于,乙二胺、丙二胺、异丙二胺等。在界面缩聚作用中可形成囊壁的有效组分的一个具体实例包括 PAPI<sup>®</sup> 27 和乙二胺。本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体的微囊的平均粒度为约 2 微米( $\mu\text{m}$ )至约 15  $\mu\text{m}$ 。另外,本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体的微囊的平均粒度可为 2  $\mu\text{m}$  至 15  $\mu\text{m}$ 、3  $\mu\text{m}$  至 12  $\mu\text{m}$ 、4  $\mu\text{m}$  至 10  $\mu\text{m}$  或 5  $\mu\text{m}$  至 8  $\mu\text{m}$ 。

[0015] 所述乙草胺和除草剂安全剂芯材料从如本申请所述的方法来制备的微囊中的释放主要由胶囊壳壁的厚度和由液态芯材料与胶囊壳壁材料的重量比来控制。如本申请所述的胶囊壳壁厚度为约 50 纳米(nm)至约 150nm。另外,如本申请所述的胶囊壳壁厚度可为 50nm 至 150nm、60nm 至 140nm、70nm 至 130nm、80nm 至 120nm、90nm 至 115nm、约 50nm 至约 80nm、约 50nm 至 80nm、约 50nm 至 70nm 或约 50nm 至 60nm。壳壁厚度小于约 50nm 的胶囊可过快地释放所述芯材料,这导致增加的对作物损伤的可能性和减少的残余杂草防治,或它们可容易受储存和搬运操作期间的机械降解的影响。壳壁厚度大于约 150nm 的胶囊可过于缓慢地释放所述芯材料,这导致减少的杂草防治。如本申请所述的微囊的液态芯与胶囊壳壁的重量比为约 6 至约 30,优选约 6 至约 20。可选择地,如本申请所述的微囊的液态芯与胶囊壳壁的重量比为 6 至 30、6 至 25、6 至 20、6 至 15、6 至 10。

[0016] 用在本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体的所述乙草胺,对所述含水胶囊混悬液而言,包含约 200g/L 至约 550g/L,优选约 300g/L 至约 500g/L。可选择地,可用在本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体中的乙草胺,对所述含水胶囊混悬液而言,可包含 200g/L 至 550g/L、250g/L 至 500g/L、300g/L 至 500g/L、300g/L 至 450g/L 或 350g/L 至 450g/L。本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体的微囊,对所述含水胶囊混悬液而言,包含约 200g/L 至约 700g/L,优选约 300g/L 至约 650g/L。可选择地,本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体的微囊,对所述含水胶囊混悬液而言,可包含 200g/L 至 700g/L、250g/L 至 650g/L、300g/L 至 650g/L、350g/L 至 600g/L、350g/L 至 550g/L、400g/L 至 550g/L 或 400g/L 至 500g/L。

[0017] 适宜与本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的

水分散体一起使用的所述除草剂安全剂,可选自,但不限于,解草嗪 (benoxacor)、解毒嗪 (cloquintocet)、解草胺腈 (cyometrinil)、啶酰菌胺 (cyprosulfamide)、烯丙酰草胺 (dichlormid)、dicyclonon、增效磷 (dietholate)、解草唑 (fenchlorazole)、解草啉 (fenclorim)、解草胺 (flurazole)、氟草肟 (fluxofenim)、解草噁唑 (furilazole)、isoxadifen、解草烷 (jiecaowan)、解草烯 (jiecaoxi)、mefenpyr、mephenate、萘酐 (naphthalic anhydride) 和解草腈 (oxabetrinil) 和它们的混合物及衍生物。优选的除草剂安全剂包括烯丙酰草胺、解草噁唑和解草嗪。所述除草剂安全剂,对如本申请所述的含水胶囊混悬液而言,包含约 0g/L 至约 50g/L。可选择地,所述除草剂安全剂,对如本申请所述的含水胶囊混悬液而言,可包含约 0g/L 至 50g/L、5g/L 至 50g/L、5g/L 至 45g/L、10g/L 至 45g/L、10g/L 至 50g/L、10g/L 至 40g/L、15g/L 至 40g/L、15g/L 至 45g/L、15g/L 至 50g/L、20g/L 至 40g/L、20g/L 至 45g/L 或 20g/L 至 50g/L。请注意所述下限 0g/L 意在用来涵盖不含有或基本上不含有安全剂的如本申请所述的含水胶囊混悬液,该情况用于一些作物中。

[0018] 包含在如本申请所述的微囊中的除草剂安全剂可以相比于常用产品而言非常低的用量来使用而仍然提供相当或改善的作物安全性。影响用在本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体中的安全剂用量的因素包括,但不限于,安全剂的选择、所要处理的作物与杂草和用于胶囊设计和制备的参数,该参数包括壳壁的化学组合物和其对如本申请所述的芯材料释放速率的影响。包含在如本申请所述的微囊中的除草剂安全剂的量通常以相对于所述除草剂在微囊中的重量比来表示。对于如本申请所述的微囊,乙草胺与所述除草剂安全剂的重量比大于约 10 比 1。可选择地,本申请所述的微囊中乙草胺与所述除草剂安全剂的重量比可大于 10 比 1、大于 11 比 1、大于约 12 比 1、大于 12 比 1、大于 13 比 1、大于 14 比 1、大于 16 比 1、大于 18 比 1 或大于 20 比 1。在一些实例中,并取决于本申请所述的因素和用途,微囊可不含有除草剂安全剂并可用来选择性地防治作物例如谷物中的杂草。当用在发芽前或发芽后喷雾施用来防治杂草时,如本申请所述的含水除草微囊混悬液提供改善的作物安全性。

[0019] 如本申请所述的微囊的液态芯可任选地包含稀释剂。所述稀释剂包括一种或多种、可用作稀释所述液态芯的其他组分或改变所述液态芯的溶解性质的、与水不混溶的有机溶剂。例如,所述稀释剂可有助于溶解芯组分,如除草剂活性成分或除草剂安全剂,该稀释剂在适合制作和使用微囊的温度不是液态或容易流动的。稀释剂的使用还可增加或减少活性成分和安全剂从所述微囊中的释放速率。有用的稀释剂与所述微囊的芯和壳壁及用来制作所述微囊的加工条件相容。与本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体一起使用的适宜有机溶剂与所述聚脲微囊并与用来制备所述聚脲微囊的条件和方法相容,并可包括,但不限于,一种或多种石油馏分或烃类如矿物油、煤油、石蜡油、萘和烷基萘的混合馏分、芳族溶剂,具体而言为烷基取代的苯,如二甲苯或丙基苯馏分等;羧酸的二烷基酰胺,具体而言为脂肪酸的二甲基酰胺如辛酸的二甲基酰胺等;植物油或种子油,例如大豆油、菜籽油、橄榄油、蓖麻油、葵花籽油、椰子油、玉米油、棉籽油、亚麻籽油、棕榈油、花生油、红花油、芝麻油、桐油等;上述植物油和种子油的酯;氯化了的脂肪烃类或芳香烃类如 1, 1, 1-三氯乙烷和氯苯;酮类如异佛尔酮和三甲基环己酮(二氢异佛尔酮);和 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 醇的乙酸酯类如乙酸己酯或乙酸庚酯等。

[0020] 本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体

的连续水相包含水和任选地其他可溶于水的或可分散于水的成分,所述水作为用来形成微囊的缩聚反应的反应介质并作为所述微囊混悬或分散于其中的含水溶剂。所述水相,对于所述胶囊混悬液而言,包含约 250g/L 至约 750g/L,优选约 300g/L 至约 600g/L 的水。可选择地,所述水相,对于所述胶囊混悬液而言,包含 250g/L 至 750g/L、250g/L 至 700g/L、250g/L 至 650g/L、250g/L 至 600g/L、300 至 700g/L、300g/L 至 650g/L、300g/L 至 600g/L、350g/L 至 700g/L、350g/L 至 650g/L、350g/L 至 600g/L、350g/L 至 550g/L、350g/L 至 500g/L、400g/L 至 650g/L、400g/L 至 600g/L 或 400g/L 至 550g/L。

[0021] 所述水包油乳剂,如果用一种油相,优选通过向连续水相中加入油相来形成,该油相含有聚异氰酸酯单体、乙草胺和所述除草剂安全剂,该水相已被加入一种或多种乳化表面活性剂和分散表面活性剂。表面活性剂用来促进所述水包油乳剂的形成和稳定,由其形成如本申请所述的微囊。在所述水包油乳剂中形成的油微滴的粒度受多种因素影响,包括表面活性剂的选择和所用剪切混合的时间和速率。在所述水包油乳剂中形成的油微滴的粒度决定了在后续聚脲微囊化化学作用中形成的微囊的粒度。

[0022] 包含在本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体中的表面活性剂有助于在多胺加入以前的所述水包油乳剂形成过程以及增强一旦形成的所述微囊的物理稳定性(例如,避免凝聚)。与本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体一起使用的表面活性剂可包括一种或多种乳化剂和分散剂如烷基硫酸盐,如月桂基硫酸铵;烷芳基磺酸盐,如十二烷基苯磺酸钙;烷基酚-烷氧基化物,如壬基酚-C<sub>18</sub>乙氧基化物;脂族醇-烯化氧加成物,如十三烷基醇-C<sub>16</sub>乙氧基化物;皂类,如硬脂酸钠;烷基萘-磺酸盐,如二丁基萘磺酸钠;磺化琥珀酸盐的二烷基酯,如二(2-乙基己基)磺化琥珀酸钠;山梨糖醇酯,如山梨糖醇油酸酯;季铵,如月桂基甲基氯化铵;脂肪酸的聚乙二醇酯,如聚乙二醇硬脂酸酯;环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物类;磷酸单烷基酯的盐和二烷基酯的盐;木素磺酸钠、萘磺酸钠甲醛缩合物、三苯乙烯基苯酚乙氧基化物磷酸酯和聚合物表面活性剂,如聚乙烯醇、聚丙烯酸酯,和‘梳’形表面活性剂,其含有疏水‘骨架’与大量形成所述‘梳’的‘齿’的氧化乙烯链。本申请所用且称为“表面活性剂共混物 A”的表面活性剂共混物是含有十二烷基苯磺酸钙、异丁醇引发的 EO-PO 嵌段共聚物和石油烃溶剂的阴离子和非离子表面活性剂的混合物。

[0023] 与本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体一起使用的表面活性剂包括乳化表面活性剂和分散表面活性剂中的至少一种,该表面活性剂,对于所述胶囊混悬液而言,包含约 1g/L 至约 100g/L。可选择地,与本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体一起使用的表面活性剂包括乳化表面活性剂和分散表面活性剂中的至少一种,该表面活性剂,对于所述胶囊混悬液而言,包含 1g/L 至 100g/L、5g/L 至 100g/L、5g/L 至 90g/L、5g/L 至 80g/L、5g/L 至 70g/L、5g/L 至 50g/L、10g/L 至 100g/L、10g/L 至 90g/L、10g/L 至 80g/L、10g/L 至 70g/L、10g/L 至 50g/L、15g/L 至 95g/L、15g/L 至 85g/L、15g/L 至 75g/L、15g/L 至 65g/L、15g/L 至 50g/L、20g/L 至 90g/L、20g/L 至 80g/L、20g/L 至 70g/L、20g/L 至 50g/L、30g/L 至 90g/L、30g/L 至 80g/L、30g/L 至 70g/L、30g/L 至 50g/L 或 40g/L 至 60g/L。

[0024] 本申请所述的组合物可任选地包含一种或多种惰性成分,但不限于,如防冻剂(antifreeze agents)、消泡剂、抗菌剂、相容剂、缓蚀剂、分散剂、染料、乳化剂、防冻剂



(freezing point depressants)、中和剂与缓冲剂、芳香剂、渗透助剂、螯合剂、铺展剂、稳定剂、粘着剂、混悬助剂、增稠剂等。

[0025] 在制备如本申请所述的组合物的通常操作中,所述水相通过水与可溶于水的或可分散于水的成分相混合来制备,该成分包括,但不限于,可溶于水的或可分散于水的分散表面活性剂或乳化表面活性剂,和任选地其他惰性成分如湿润剂、消泡剂等。所述油相通过可溶于油的分散表面活性剂或乳化表面活性剂与油可混溶或可溶于油的成分相混合来制备,该成分包括,但不限于,乙草胺、所述除草剂安全剂(如果用一种安全剂)和所述聚异氰酸酯单体。乳剂通过在高剪切匀浆化下向所述水相中缓慢加入所述油相直至得到所希望的乳剂微滴粒度(2-15 $\mu\text{m}$ )。然后所述聚脲胶囊壳壁通过在适度搅拌的同时向所述乳剂中加入可溶于水的二胺单体以提供平均胶囊粒度为约2 $\mu\text{m}$ 至约15 $\mu\text{m}$ 的微囊混悬液来形成。另外的惰性制剂成分如,但不限于,增稠剂、防冻剂和抗微生物剂可随后加到新制备的微囊混悬液中以提供如本申请所述的组合物。

[0026] 如本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂烯丙酰草胺的含水乙草胺胶囊混悬液的实例包括:

[0027] a) 通过乙二胺单体与 PAPI<sup>®</sup> 27 单体间的界面缩聚反应制备的、具有不溶于水的聚脲壳壁的微囊,其中

[0028] (i) 氨基与异氰酸酯基的摩尔比小于 1.1;

[0029] (ii) 所述壳壁厚度大于约 50 纳米 (nm) 且小于约 150nm;

[0030] (iii) 所述微囊的平均粒度约 2 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 至约 10 $\mu\text{m}$ ;

[0031] (iv) 所述微囊包含内部液态芯,该内部液态芯,对于所述胶囊混悬液而言,包含约 300g/L 至约 500g/L 的乙草胺和约 0g/L 至约 50g/L 的除草剂安全剂烯丙酰草胺,其中乙草胺与烯丙酰草胺的重量比大于约 10;和

[0032] (v) 所述液态芯与所述聚脲壳壁的重量比为约 6 至约 20;

[0033] 对于所述胶囊混悬液而言,所述微囊包含约 300g/L 至约 650g/L;

[0034] b) 连续水相,对于所述胶囊混悬液而言,包含约 300g/L 至约 650g/L 水,和

[0035] c) 乳化表面活性剂和分散表面活性剂中的至少一种,对于所述胶囊混悬液而言,共包含约 1g/L 至约 100g/L 的表面活性剂共混物 A 和 Kraftsperser25M。

[0036] 本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体,其另一方面涉及在含有乙草胺的除草喷雾施用中改善对谷物安全性的方法,该方法包括将乙草胺和所述除草剂安全剂包囊在不溶于水的聚脲壳壁中,该壳壁通过可溶于水的二胺单体与可溶于油的聚异氰酸酯单体间的界面缩聚反应来制备,其中 (i) 氨基与异氰酸酯基的摩尔比小于 1.1;(ii) 所述壳壁厚度大于约 50 纳米 (nm) 且小于约 150nm;(iii) 所述微囊的平均粒度约 2 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 至约 15 $\mu\text{m}$ ;和 (iv) 含有乙草胺和除草剂安全剂的所述液态芯与所述聚脲壳壁的重量比为约 6 至约 30。

[0037] 本发明的另一方面涉及制备含有乙草胺和降低量的除草剂安全剂的所述含水微囊混悬液的方法,所述方法包括:

[0038] a) 将水和可溶于水的或可分散于水的成分与可溶于油的分散表面活性剂或乳化表面活性剂、乙草胺、所述除草剂安全剂及聚异氰酸酯单体组合,并通过所述组合的高剪切匀浆化直至得到所希望的乳剂油微滴粒度来形成水包油乳剂;和

[0039] b) 通过向所述水包油乳剂中加入可溶于水的二胺单体以提供所述含水微囊混悬液来形成聚脲囊壳壁;和

[0040] c) 向所述微囊混悬液中任选地加入任何可选的惰性制剂成分。

[0041] 制备本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体的所述含水微囊混悬液的上述方法,可在批量或连续模式下由本领域的普通技术人员操作。

[0042] 除乙草胺之外,适宜与本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体一起使用的其他氯乙酰胺除草剂可选自甲草胺、丁草胺、丁烯草胺 (butenachlor)、异丁草胺 (delachlor)、乙酰甲草胺 (diethatyl)、二甲草胺 (dimethachlor)、二甲吩草胺 (dimethenamid)、精二甲吩草胺 (dimethenamid-P)、苯噻酰草胺 (mefenacet)、吡草胺 (metazochlor)、异丙甲草胺 (metolachlor)、精异丙甲草胺 (S-metolachlor)、丙草胺 (pretilachlor)、毒草胺 (propachlor)、异丙草胺 (propisochlor)、丙炔草胺 (prynachlor)、特丁草胺 (terbuchlor)、噻吩草胺 (thenylchlor) 和二甲苯草胺 (xylachlor)、它们的混合物及立体异构体。

[0043] 如本申请所述的含水除草剂混悬液可任选地在含水喷雾混合物中稀释以用于农业施用如针对在谷物中选择性杂草防治的农业施用。这种组合物在施用前通常用惰性载体如水来稀释。所述稀释的组合物,其通常施用至杂草、杂草所在地或杂草可最后发芽的所在地,一般含有约 0.0001 至约 1 重量百分比的活性成分且优选含有约 0.001 至约 0.05 重量百分比的活性成分。可选择地,所述稀释的组合物可含有 0.0001 至 1 重量百分比的活性成分,0.001 至 0.05 重量百分比的活性成分、0.0001 至 0.5 重量百分比的活性成分、0.01 至 0.5 重量百分比的活性成分、0.1 至 0.5 重量百分比的活性成分、0.0001 至 0.25 重量百分比的活性成分、0.001 至 0.25 重量百分比的活性成分、0.01 至 0.25 重量百分比的活性成分或 0.1 至 0.25 重量百分比的活性成分。本组合物可通过常规的地面或空气撒粉器的使用,通过向灌溉用水中的加入以及通过本领域技术人员已知的其它常规手段施用于杂草或其所在地。

[0044] 本申请所述的除草组合物可与一种或更多种其它除草剂联合施用以防治更广种类的不期望的植被。当与其它除草剂联合使用时,所述组合物可与作为预先混合物浓缩物的其它一种或多种除草剂配制,与其它一种或多种除草剂进行罐混合以用于喷雾施用,或在分开的喷雾施用中与其它一种或多种除草剂先后施用。

[0045] 适宜与如本申请所述的组合物联合施用的除草剂可选自,但不限于,莠去津 (atrazine)、呋草磺 (benfuresate)、苯达松 (bentazone)、氟丙嘧草酯 (butafenacil)、异噁草酮 (clomazone)、二氯吡啶酸 (clopyralid)、氰草津 (cyanazine)、麦草畏 (dicamba)、二氟吡隆 (diflufenzopyr)、敌草隆 (diuron)、茵草敌 (EPTC)、双氟磺草胺 (florasulam)、氟噻草胺 (flufenacet)、氟唑啶草 (flumetsulam)、氟烯草酸 (flumiclorac-pentyl)、氯氟吡氧乙酸 (fluroxypyr)、甲酰胺磺隆 (foramsulfuron)、fumiclorac、草铵膦 (glufosinate)、草铵膦 (glufosinate-ammonium)、吡氯磺隆 (halosulfuron)、异噁氟草酮 (isoxaflutole)、pyroxasulfone、利谷隆 (linuron)、甲基磺草酮 (mesotrione)、唑草磺胺 (metosulam)、嗞草酮 (metribuzin)、烟嘧磺隆 (nicosulfuron)、乙氧氟草醚 (oxyfluorfen)、胺硝草 (pendimethalin)、氟嘧磺隆 (primisulfuron)、氟磺隆

(prosulfuron)、砒嘧磺隆 (rimsulfuron)、西玛津 (simazine)、磺草酮 (sulcotrion)、特丁津 (terbuthylazin)、噻吩磺隆 (thifensulfuron) 和噻磺隆 (thifensulfuron-methyl)。

[0046] 与本申请所述的适宜除草剂联合使用的如本申请所述的含水胶囊混悬液的一个实例,包含含有所述胶囊液态芯中的乙草胺和除草剂安全剂烯丙酰草胺的混合物及所述连续水相中的莠去津水分散体的胶囊混悬液。这种含水的预先混合除草浓缩物在使用时取决于农业实践可在水中稀释 1 至 2000 倍并可用在发芽前和发芽后喷雾施用以在谷物中防治杂草。本除草浓缩物还可含有代替烯丙酰草胺的除草剂安全剂解草噁唑。

[0047] 与本申请所述的其他除草剂联合使用的如本申请所述的含水胶囊混悬液的一个实例,包含含有所述胶囊液态芯中乙草胺和除草剂安全剂烯丙酰草胺的混合物,及氟唑啉草的水分散体和所述连续水相中二氯吡啶酸乙醇胺盐的水溶液的胶囊混悬液。这种含水的预先混合除草浓缩物在使用时取决于农业实践可在水中稀释 1 至 2000 倍并可用在发芽前和发芽后喷雾施用以在谷物中防治杂草。本除草浓缩物还可含有代替烯丙酰草胺的除草剂安全剂解草噁唑。

[0048] 通常期望的是向所述罐混合物或含水预先混合浓缩物中掺入一种或多种表面活性剂,该罐混合物或含水预先混合浓缩物是与亦如本申请所描述的其他除草剂联合使用的如本申请所描述的组合物形成的。这些表面活性剂在固态和液态组合物中都可有益地使用,尤其设计成在施用前用载体稀释的组合物形式使用。所述表面活性剂在性质上可以是阴离子、阳离子或非离子的并可用作乳化剂、润湿剂、助悬剂或用于其它目的。制剂领域中常规使用的并且也可在本制剂中使用的表面活性剂特别地在“McCutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual,”MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1998 and in “Encyclopedia of Surfactants,” Vol. I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 中有描述。典型的表面活性剂包括烷基硫酸盐,如二乙醇-月桂基硫酸铵;烷基苯磺酸盐,如十二烷基苯磺酸钙;烷基酚-烯化氧加成物,如壬基酚-C<sub>18</sub>乙氧基化物;醇-烯化氧加成物,如十三烷基醇-C<sub>16</sub>乙氧基化物;皂类,如硬脂酸钠;烷基萘-磺酸盐,如二丁基萘磺酸钠;磺化琥珀酸盐的二烷基酯,如二(2-乙基己基)磺化琥珀酸钠;山梨糖醇酯,如山梨糖醇油酸酯;季铵,如月桂基甲基氯化铵;脂肪酸的聚乙二醇酯,如聚乙二醇硬脂酸酯;环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物类;磷酸单烷基酯的盐和二烷基酯的盐;植物油,如豆油、菜籽油、橄榄油、蓖麻油、葵花子油、椰油、玉米油、棉籽油、亚麻子油、棕榈油、花生油、红花油、麻油、桐油等;和上述植物油的酯。

[0049] 除如上所述组合物和用途以外,本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂的水分散体还包括这些含水除草剂胶囊组合物与一种或多种另外的相容性成分组合使用,所述成分如消泡剂、抗菌剂、相容剂、缓蚀剂、分散剂、染料、乳化剂、防冻剂、中和剂与缓冲剂、芳香剂、渗透助剂、螯合剂、铺展剂、稳定剂、粘着剂、混悬助剂、增稠剂等。所述组合物还可含有其他相容性组分,例如,其它除草剂、植物生长调节剂、杀真菌剂、杀虫剂等,并可与液态肥料一起配制。

[0050] 如本申请所述的含水除草剂胶囊组合物可额外用于防治以下多种作物中的不期望的植被,已经通过遗传操作或通过突变和选择使所述作物对所述植被耐受或使所述作物抗所述植被或使所述作物抗其它除草剂。进一步,如本申请所述的除草化合物可与草甘膦、草铵膦、麦草畏、咪唑啉酮类(imidazolinones)或 2,4-滴一起

用在耐草甘膦 (glyphosate-tolerant)、耐草铵膦 (glufosinate-tolerant)、耐麦草畏 (dicamba-tolerant)、耐咪唑啉酮类 (imidazolinone-tolerant) 或耐 2,4-滴 (2,4-D-tolerant) 的作物上。优选将本申请所述的化合物与除草剂组合使用,该除草剂以所用的施用率使用时对待处置的作物具有选择性,并且对这些化合物防治的杂草的谱进行了补充。通常进一步优选同时施用本申请所述的化合物与其它互补的除草剂,要么作为组合制剂,或者要么作为罐混合物施用。类似地如本申请所描述的除草化合物可与乙酰乳酸合酶抑制剂联合用在耐乙酰乳酸合酶抑制剂的作物上。

[0051] 以下实施例示例说明本发明。

[0052] 实施例 1: 制剂 A 的制备

[0053] 用配备标准乳化头的 Silverson 匀浆机 (Silverson; Cincinnati, OH), 将由 1763g 工业级乙草胺、146.9g 工业级烯丙酰草胺和 90.0g PAPI<sup>®</sup> 27 (Dow Chemical; Midland, MI) 组成的有机相在由 100.0g Kraftsperser<sup>®</sup> 25M (Mead Westvaco; Richmond, VA)、20.0g 表面活性剂共混物 A、5.0g Proxel<sup>®</sup> GXL (Arch Chemicals; Smyrna, GA)、10.0g Avicel<sup>®</sup> CL611 (FMC Biopolymers; Philadelphia, PA)、1.20g Kelzan<sup>®</sup> S (CPKelco; Atlanta, GA) 和 1864g 去离子水组成的水相中乳化。所述匀浆机的速率逐渐增加直到如使用 Malvern Mastersizer2000 激光衍射粒度分析仪 (Malvern; Westborough, MA) 所测得的体积中值粒度为大约 8 μm (在大约 5000rpm 可得)。所述聚脲囊壁随后通过在适度搅拌的同时加入 216.1g 10% 乙二胺水溶液 (Aldrich; St. Louis, MO) 来形成。最后加入 262.2g 去离子水, 得到 400g/L 乙草胺 (计算的密度 = 1.064g/mL, 95.5% 工业纯度) 胶囊混悬制剂。如使用 Mastersizer2000 所测得的最终体积中值粒度为 7.9 μm。

[0054] 实施例 2: 制剂 B 的制备

[0055] 用配备标准乳化头的 Silverson 匀浆机 (Silverson; Cincinnati, OH), 将由 1736g 工业级乙草胺、144.6g 工业级烯丙酰草胺和 119.7g PAPI<sup>®</sup> 27 (Dow Chemical; Midland, MI) 组成的有机相在由 100.0g Kraftsperser<sup>®</sup> 25M (Mead Westvaco; Richmond, VA)、20.0g 表面活性剂共混物 A、5.0g Proxel<sup>®</sup> GXL (Arch Chemicals; Smyrna, GA)、10.0g Avicel<sup>®</sup> CL611 (FMC Biopolymers; Philadelphia, PA)、1.20g Kelzan<sup>®</sup> S (CPKelco; Atlanta, GA) 和 1864g 去离子水组成的水相中乳化。所述匀浆机的速率逐渐增加直到如使用 Malvern Mastersizer2000 激光衍射粒度分析仪所测得的体积中值粒度为大约 8 μm (在大约 5000rpm 可得)。所述聚脲囊壁随后通过在适度搅拌的同时加入 287.3g 10% 乙二胺水溶液来形成。最后加入 127.7g 去离子水, 得到 400g/L 乙草胺 (计算的密度 = 1.065g/mL, 95.5% 工业纯度) 胶囊混悬制剂。如使用 Mastersizer2000 所测得的最终体积中值粒度为 8.2 μm。

[0056] 用于确定制剂 A 和 B 的微囊壳壁厚度的计算

[0057] 实现目标壁厚度所需的囊壁组分量的计算是基于涉及球体积与其半径的几何公式的。假设存在芯-壳形态, 其中所述芯包含非壁-形成、不溶于水的组分 (除草剂和除草

剂安全剂)且所述壳壁由聚合材料(可溶于油和可溶于水的单体)形成,则建立方程(1),将其所述芯的体积( $V_c$ )与所述芯的体积加上所述壳的体积( $V_s$ )的比与其各自的半径相关联,其中 $r_s$ 为包含壳的所述胶囊的半径而 $l_s$ 为所述壳的厚度。

$$[0058] \quad \frac{V_c + V_s}{V_c} = \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 \quad (1)$$

[0059] 针对所述壳的体积,解方程(1)得到:

$$[0060] \quad V_s = V_c \left( \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (2)$$

[0061] 针对所述壳的质量,用质量( $m_i$ )和密度( $d_i$ )代替其各自的体积( $m_s/d_s=V_s$ 且 $m_c/d_c=V_c$ ,其中下标s或c分别表示所述壳或芯)并解方程得到:

$$[0062] \quad m_s = m_c \frac{d_s}{d_c} \left( \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (3)$$

[0063] 为简化计算并直接使用所述胶囊芯和壳组分的各自重量,使用其中密度比 $d_s/d_c$ 约等于1的近似值,得出方程(4)。

$$[0064] \quad m_s \approx m_c \left( \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (4)$$

[0065] 进行 $m_c=m_0 - m_{OSM}$ 、 $m_s=m_0 + (f_{WSM/OSM})m_{OSM} - m_c$ 和 $f_{WSM/OSM}=m_{WSM}/m_{OSM}$ (可溶于水的单体与可溶于油的单体的比)的代换,其中 $m_0$ 为所述油组分(除草剂、除草剂安全剂和可溶于水的单体)的总质量, $m_{OSM}$ 为可溶于油的单体的质量,而 $m_{WSM}$ 为可溶于水的单体的质量,并求解 $m_{OSM}$ 得到:

$$[0066] \quad m_{OSM} = \frac{m_0 \left( \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right)}{f_{WSM/OSM} + \left( \frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3} \quad (5)$$

[0067] 实施例1和2中,对全部胶囊混悬液制剂而言,可溶于水的单体相对于可溶于油的单体在1.07:1当量基准使用。

[0068] **实施例3:**来自发芽前施用的谷物损伤的温室评估

[0069] 在温室内,如本申请所述的含有乙草胺的若干含水微囊混悬液,测试其在发芽前除草剂喷雾施用中对谷物的选择性。处理剂用Allen Machine Works(Midland,MI)制造的履带式喷雾器(track sprayer)来实施。所述喷雾器用8002E喷嘴、262千帕斯卡(kPa)压力的喷雾压力和2.2英里/小时(mph)(3.54公里/小时(kph))的速度来递送187升/公顷(L/Ha)。喷嘴高度在盆以上46厘米。使用温室矿物油:砂砾(80:20),该砂砾具有如下细分:砂、粉砂和粘土分别为36%、42%和23%,并被分类为具有pH7.92.4%有机物质和10.4meq/100g阳离子交换量(CEC)的壤土。植物材料在温室内生长,白天和夜晚温度定在

26 至 28°C。自然光由架设的 1000-瓦的金属卤化物顶置灯来补充,该灯具有 500 微爱因斯坦/平方米/秒 ( $\mu\text{E m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) 光合有效辐射 (PAR) 的平均照度。日长 16 小时。植物材料在整个实验期间用纯净的城市自来水进行顶部浇灌。依据每个种属发芽所需时间在施用后 7 至 14 天进行植物标准计数。相比于未处理的对照植物,在 0 至 100% 范围进行可见损伤百分比评定 (其中 0 等同于无损伤,而 100 等同于植物的完全死亡)。

[0070] 表 1 中用于发芽前喷雾处理的乙草胺除草剂组合物 1-6 是本申请所述的含有降低量的除草剂安全剂的微囊化的乙草胺除草剂水分散体的胶囊混悬液,而表 1 中用于处理的乙草胺除草剂组合物 7a-c 用于对照目的。表 1 中用于处理的组合物 1-4 和 7a,通过调整用来以本领域普通技术人员所熟知的方式形成各种胶囊的实验参数,以类似于制剂 A 和制剂 B (实施例 1 和 2 中有描述) 的方式进行制备。

[0071] 确定了各乙草胺处理剂对谷物的百分比损伤,显示于表 1 中。所有发明处理剂 (处理剂 1-6) 表现出比对照处理剂 (处理剂 7a-c) 小的谷物损伤。所述对照剂包含包裹的乙草胺/烯丙酰草胺组合物 (其中壳壁厚度 10nm) (处理剂 7a)、商品化的微囊化的乙草胺/烯丙酰草胺产品 (称为 Topnotch<sup>®</sup> 除草剂) (处理剂 7b) 和不含有安全剂的乙草胺的常用乳油 (emulsifiable concentrate, EC) (处理剂 7c)。

[0072] 表 1:由发芽前喷雾施用含有降低量的烯丙酰草胺安全剂的本发明乙草胺胶囊混悬液所造成的谷物损伤的温室研究

[0073]

	处理剂说明	乙草胺使用率(g ai/ha)	除草剂与安全剂的重量比	胶囊大小(粒度/壳厚度)	芯/聚脲壳的重量比	谷物损伤(%)
1	包裹的乙草胺	2688	无安全剂	3 $\mu\text{m}$ / 50 nm	9.3:1	3.5
2	包裹的乙草胺/烯丙酰草胺	2688	12比1	3 $\mu\text{m}$ / 50 nm	9.3:1	1.3
3	包裹的乙草胺	2688	无安全剂	8 $\mu\text{m}$ / 50 nm	24.8:1	12.5
4	包裹的乙草胺/烯丙酰草胺	2688	12比1	8 $\mu\text{m}$ / 50 nm	26.0:1	7.5
5	制剂A	2520	12比1	8 $\mu\text{m}$ / 75 nm	17.1:1	1.3
6	制剂B	2520	12比1	8 $\mu\text{m}$ / 100 nm	12.7:1	1.8
7a	包裹的乙草胺/烯丙酰草胺	2688	12比1	8 $\mu\text{m}$ / 10 nm	132.5:1	41.3
7b	Topnotch <sup>®</sup> 除草剂	2688	6比1	8 $\mu\text{m}$ / 112 nm	11.4:1	13.8
7c	乙草胺EC	2688	无安全剂	na	na	30

[0074] Topnotch<sup>®</sup> 除草剂 (Dow AgroSciences LLC; Indianapolis, IN) 是一种含水微囊混悬液,其中含有 383g ai/L 乙草胺和 64g/L 烯丙酰草胺及聚脲微囊壳壁,该壳壁通过不使用二胺单体的、聚亚甲基聚苯基异氰酸酯与甲苯二异氰酸酯混合物的界面缩聚反应来制备;na= 不适用。

[0075] 实施例 4:施用至谷物的包裹的乙草胺混悬液的田地评估

[0076] 对如本申请所述的含有乙草胺的含水微囊混悬液在田地试验中进行评估来确定其对杂草的功和对谷物的选择性。利用适合地理和当地生长条件的可商购得到的杂交种,将谷物播种在各试验位置。播种后立即将发芽前处理剂播撒施用至土壤表面。作物发芽后,当谷物到达 V2-V3 生长阶段 (2-3 可见叶圈) 时,将发芽后处理剂播撒施用在所述作物顶部上。除草剂处理剂依据因土壤类型而变的推荐产品标签施用率在 1/2X、1X 或 2X 施

用率施用。表 2 列出了对试验中各种土壤类型的所述除草剂施用率。进行全部处理剂的作物耐受性评估,以相对于未处理地块的生长抑制、萎黄病、坏死和总体损伤的百分比目视估计来表示,在发芽后施用之后大约 3、7、14 和 28 天进行。全部处理剂的功效评估,通过出现的杂草种类并以相对于未处理地块的防治的百分比目测估计来表示,在发芽后施用之后大约 14、28、42 和 56 天进行。

[0077] 表 2:因土壤类型而异的除草剂施用率

**1X 因土壤类型而异的施用率:**

土壤结构*	1X 施用率(g ai/ha)	
	小于 3%	3% 或更大
<b>低级的</b>		
Keystone	3381 (2.3 qts/ac)	3675 (2.5 qts/ac)
制剂 A	1932	2100
制剂 B	1932	2100
Aatrex L	1288	1400
Degree Xtra	3280 (2.9 qts/ac)	3280 (2.9 qts/ac)
<b>中等的</b>		
Keystone	3822 (2.6 qts/ac)	3969 (2.7 qts/ac)
制剂 A	2184	2268
制剂 B	2184	2268
Aatrex L	1456	1512
Degree Xtra	3733 (3.3 qts/ac)	3733 (3.3 qts/ac)
<b>优质的</b>		
Keystone	4116 (2.8 qts/ac)	4410 (3.0 qts/ac)
制剂 A	2352	2520
制剂 B	2352	2520
Aatrex L	1568	1680
Degree Xtra	3903 (3.45 qts/ac)	3903 (3.45 qts/ac)

[0079] \* 土壤结构分类:低级的 = 砂、壤质砂、砂质壤土;中等的 = 壤土、粉砂、粉质壤土;优质的 = 粉砂粘壤土、砂质粘壤土、砂质粘土、粉质粘土、粘壤土、粘土。

[0080] 表 2 的补充注释:

[0081] 1qt/ac Keystone=1.3125lb ai/ac=0.75lb ai/ac 乙草胺 +0.5625lb ai/ac 莠去津

[0082] 1qt/ac Keystone=1470g ai/ha=840g ai/ha 乙草胺 +630g ai/ha 莠去津

[0083] Keystone: 乙草胺: 莠去津比 1.3333:1

[0084] 制剂 1 或制剂 2+Aatrex L: 乙草胺: 莠去津比 1.50:1

[0085] 1qt/ac Degree Xtra=1.011lb ai/ac=1131.2g ai/ha

[0086] 表 3 和 4 分别含有本发明 2 种组合物(制剂 A 和制剂 B)与商品化除草剂产品 Keystone<sup>®</sup>及 Degree Xtra<sup>®</sup>对谷物中常见的 3 个杂草种类的发芽前和发芽后施用的杂草功效数据。表 5 和 6 分别含有本发明 2 种组合物(制剂 A 和制剂 B)与商品化除草剂产品 Keystone<sup>®</sup>及 Degree Xtra<sup>®</sup>的发芽前和发芽后施用的谷物损伤数据。Keystone<sup>®</sup>除草剂(Dow AgroSciences LLC; Indianapolis, IN)是一种含有 360g ai/L 乙草胺、60g/L 安

全剂烯丙酰草胺和 264g ai/L 莠去津的悬乳剂 (suspoemulsion)。Degree Xtra<sup>®</sup> 除草剂 (Monsanto; Creve Coeur, MO) 是一种含有 324g ai/L 包囊的乙草胺和所述安全剂解草噁唑及 161g ai/L 莠去津的分散体的含水微囊混悬液。

[0087] 表 3: 由发芽前喷雾施用含有 (1) 含有安全剂的乙草胺胶囊混悬液和 (2) 莠去津含水分散体的罐混合物所造成的杂草防治

处理剂			% 可见植物损伤 <sup>1</sup>		
编号	说明	施用率	ABUTH	SETFA	PANDI
1	Keystone <sup>®</sup>	1/2X	53	100	66
2	制剂A + 莠去津 <sup>2</sup>	1/2X	43	100	75
3	制剂B + 莠去津 <sup>2</sup>	1/2X	49	100	74
4	Keystone <sup>®</sup>	1X	69	100	88
5	制剂A + 莠去津 <sup>2</sup>	1X	65	100	
6	制剂B + 莠去津 <sup>2</sup>	1X	79	100	90
7	Degree Xtra <sup>®</sup>	1X	55	100	20

[0089] <sup>1</sup>ABUTH(绒毛叶 (velvetleaf)) 和 SETFA(狗尾草 (giant foxtail)) 处理剂在除草剂施用后 54 天进行评估; PANDI(秋黍子 (fall panicum)) 处理剂在除草剂施用后 39 天进行评估; <sup>2</sup>莠去津以 Aatrex<sup>®</sup> L(Syngenta) 供给。

[0090] 表 4: 由发芽后喷雾施用含有 (1) 含有安全剂的乙草胺胶囊混悬液和 (2) 莠去津含水分散体的罐混合物所造成的杂草防治

处理剂			% 可见植物损伤 <sup>1</sup>		
编号	说明	施用率	ABUTH	SETFA	PANDI
1	Keystone <sup>®</sup>	1/2X	53	48	36
2	制剂A + 莠去津 <sup>2</sup>	1/2X	53	58	28
3	制剂B + 莠去津 <sup>2</sup>	1/2X	55	60	44
4	Keystone <sup>®</sup>	1X	48	45	28
5	制剂A + 莠去津 <sup>2</sup>	1X	86	78	55
6	制剂B + 莠去津 <sup>2</sup>	1X	84	79	56
7	Degree Xtra <sup>®</sup>	1X	55	55	25

[0092] <sup>1</sup>ABUTH(绒毛叶) 和 SETFA(狗尾草) 处理剂在除草剂施用后 29 天进行评估; PANDI(秋黍子) 处理剂在除草剂施用后 28 天进行评估; <sup>2</sup>莠去津以 Aatrex<sup>®</sup> L(Syngenta) 供给。

[0093] 表 5: 由发芽前喷雾施用含有 (1) 含有安全剂的乙草胺胶囊混悬液和 (2) 莠去津含水分散体的罐混合物所造成的谷物损伤



处理剂		施用率	平均谷物损伤 <sup>1</sup>	
编号	说明		% 可见	重复样本数
1	Keystone®	1X	3	24
2	制剂A + 莠去津 <sup>2</sup>	1X	1	20
3	制剂B + 莠去津 <sup>2</sup>	1X	1	24
4	Keystone®	2X	4	24
5	制剂A + 莠去津 <sup>2</sup>	2X	3	24
6	制剂B + 莠去津 <sup>2</sup>	2X	1	24
7	Degree Xtra®	1X	0	24

[0094] <sup>1</sup> 处理后 14-30 天进行评估；<sup>2</sup> 莠去津以 Aatrex® L (Syngenta; Wilmington, DE) 供应。

[0096] 表 6 : 由发芽后喷雾施用含有 (1) 含有安全剂的乙草胺胶囊混悬液和 (2) 莠去津含水分散体的罐混合物所造成的谷物损伤

处理剂		施用率	平均谷物损伤 <sup>1</sup>	
编号	说明		% 可见	重复样本数
1	Keystone®	1X	3	24
2	制剂A + 莠去津 <sup>2</sup>	1X	1	24
3	制剂B + 莠去津 <sup>2</sup>	1X	1	24
4	Keystone®	2X	18	24
5	制剂A + 莠去津 <sup>2</sup>	2X	2	22
6	制剂B + 莠去津 <sup>2</sup>	2X	2	24
7	Degree Xtra®	1X	1	24

[0097] <sup>1</sup> 处理后 2-4 天进行评估；<sup>2</sup> 莠去津以 Aatrex® L (Syngenta) 供应。

[0099] 本发明不限于本申请所公开的意图作为本发明的几个方面的示例说明的实施方案的范围，并且任何功能上等价的实施方案也在本发明的范围内。除本申请所展示和描述的那些之外，对所述组合物和方法的多种改变，对本领域的技术人员变得显而易见，并且意在落入所附权利要求的范围之内。进一步而言，尽管在上述实施方案中仅仅具体讨论了本申请所公开的所述组合物组分和方法步骤的某些代表性组合，但是所述组合物组分和方法步骤的其他组合对本领域的技术人员变得显而易见，并且也意在落入所附权利要求的范围之内。因此组分或方法步骤的组合可明确地在本申请中提及；然而，即使没有明确说明，组分和方法步骤的其他组合也包括在本发明内。本申请所用术语“包含”及其变化形式与术语“包括”及其变化形式一起同义使用并且是开放的、非限制术语。