



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109561689 A

(43)申请公布日 2019.04.02

(21)申请号 201780048500.4

(22)申请日 2017.08.03

(30)优先权数据

16182780.3 2016.08.04 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.02.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/069701 2017.08.03

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/024839 DE 2018.02.08

(71)申请人 拜耳作物科学股份公司

地址 德国莱茵河畔蒙海姆

(72)发明人 J·克劳斯 R·哈布鲁克

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 侯婧 郭丹

(51)Int.Cl.

A01N 43/80(2006.01)

A01N 25/28(2006.01)

A01P 13/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书25页

(54)发明名称

基于2-[(2,4-二氯苯基)甲基]-4,4'-二甲基-3-异噁唑烷酮的含水胶囊悬浮浓缩剂

(57)摘要

本发明涉及含水的基于2-[(2,4-二氯苯基)甲基]-4,4'-二甲基-3-异噁唑烷酮的胶囊悬浮浓缩剂、其制备以及涉及其与悬浮浓缩剂的混合物以及其作为农业化学制剂的用途。

1. 胶囊悬浮浓缩剂,其包含
 - A) 颗粒分散相,其包含
 - a) 至少一种具有异氰酸酯反应性基团的化合物a1) 与异氰酸酯混合物a2) 的反应产物,
 - b) 2-[(2,4-二氯苯基) 甲基-4,4'-二甲基]-3-异噁唑烷酮,其溶于有机不溶于水的溶剂b1) 中,
 - c) 一种或多种添加剂,以及
 - B) 液体水相,其中分散相A) 的颗粒的中值粒度为1至50 μm 。
2. 根据权利要求1所述的胶囊悬浮浓缩剂,其特征在于它们包含至少一种保护胶体c1)。
3. 根据权利要求2所述的胶囊悬浮浓缩剂,其特征在于
 - a) 的比例为0.1重量%至8重量%,
 - 活性农业化学成分b) 的比例为1重量%至50重量%,
 - 有机溶剂b1) 的比例为20重量%至40重量%,
 - 保护胶体c1) 的比例为0.1重量%至5重量%,
 - 以及添加剂c) 的比例为0.1重量%至15重量%。
4. 根据权利要求2所述的胶囊悬浮浓缩剂,其特征在于
 - a) 的比例为0.2重量%至4.5重量%,
 - 活性农业化学成分b) 的比例为10重量%至20重量%,
 - 有机溶剂b1) 的比例为20重量%至40重量%,
 - 保护胶体c1) 的比例为0.3重量%至1.5重量%,
 - 以及添加剂c) 的比例为0.4重量%至3重量%。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的胶囊悬浮浓缩剂,其特征在于有机溶剂(b1) 为1-甲基萘和2-甲基萘与萘的混合物。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的胶囊悬浮浓缩剂,其特征在于水用作异氰酸酯反应性组分a1)。
7. 制备前述权利要求中任一项所述的胶囊悬浮浓缩剂的方法,其特征在于,在步骤(1) 中,将溶于有机不溶于水的溶剂b1) 中的2-[(2,4-二氯苯基) 甲基]-4,4'-二甲基-3-异噁唑烷酮b) 与异氰酸酯混合物a2) 和任选地有机溶剂和/或乳化剂混合,然后第二步(2) 中,将由此制备的溶液在包含保护胶体c1) 的水中,任选地在与其他添加剂c) 的混合物中乳化;并在第三步(3) 中将由此制备的乳液与a1) 混合,然后任选地加入添加剂c)。
8. ZC制剂,包含前述权利要求中任一项所述的胶囊悬浮浓缩剂和至少一种悬浮浓缩剂(SC),其包含
 - 一种或多种活性成分a') 和/或一种或多种安全剂s),
 - 至少一种或多于一种增稠剂c),
 - 一种或多种阴离子乳化剂e1) 和
 - 一种或多种非离子乳化剂e2)。
9. 根据权利要求8所述的ZC制剂,其特征在于它们包含一种或多种安全剂s),

- 至少一种或多种增稠剂c)，
- 至少一种或多种阴离子乳化剂e1)
- 至少一种或多种非离子乳化剂e2) 和
- 至少一种或多种载体材料f)。

10. 根据权利要求8所述的ZC制剂,其特征在於它们包含

- 一种或多种活性成分a') 和一种或多种安全剂s)，
- 至少一种或多种增稠剂c)，
- 至少一种或多种阴离子乳化剂e1)
- 至少一种或多种非离子乳化剂e2) 和
- 至少一种或多种载体材料f)。

11. 权利要求1至6中任一项所述的胶囊悬浮浓缩剂的用途,用在谷物和油菜中以及就此用出苗前方法和出苗后方法中作为除草剂。

12. 防治植物作物中不想要的植物的方法,其特征在於将权利要求1至6中任一项所述的胶囊悬浮浓缩剂施用于植物上或施用于所述植物生长的区域上。

13. 权利要求1至6中任一项所述的胶囊悬浮浓缩剂的用途,用于防治转基因作物植物中的有害植物。

14. 权利要求1至6中任一项所述的胶囊悬浮浓缩剂的用途,用于处理其中种子已用安全剂处理过的植物。

基于2-[(2,4-二氯苄基)甲基]-4,4'-二甲基-3-异噁唑烷酮 的含水胶囊悬浮浓缩剂

[0001] 本发明涉及基于2-[(2,4-二氯苄基)甲基]-4,4'-二甲基-3-异噁唑烷酮的含水胶囊悬浮浓缩剂、其制备以及涉及其与悬浮浓缩剂的混合物以及其作为农业化学制剂的用途。

[0002] 活性成分2-[(2,4-二氯苄基)甲基]-4,4'-二甲基-3-异噁唑烷酮(CAS号81777-95-9或IPUAC 2-(2,4-二氯苄基)-4,4'-二甲基-1,2-噁唑烷-3-酮,下文缩写为DCPMI)为异恶草酮(clomazone)(下文缩写为CPMI,CAS 81777-89-1,IUPAC 2-(2-氯苄基)-4,4-二甲基-1,2-噁唑烷-3-酮)的化学衍生物。与异恶草酮相比,DCPMI具有显著更低的水溶性(39.5ppm,而不是1000ppm)以及稍微更低的蒸气压(0.88mpa,与19.2mPa相比),并且因此计算的亨利常数(活性成分通过水气相的分布)处于类似水平。两种活性成分属于挥发性活性成分,可对邻近作物造成不想要的损害。低蒸气压也可能与不想要的宽分布有关,所述宽分布出于人类和环境毒理学以及出于经济原因应该防止。

[0003] DCPMI用于除草组合物和混合物中或用作选择性草除草剂,如例如WO-A 2015/127259或WO-A 2012/148689中所述。

[0004] EP-A 0 039 441已经公开了用于农业的微胶囊悬浮液。其中公开的微胶囊由明胶和羰基化合物制成。未公开下文中称为(聚氨酯胶囊)的聚氨酯/脲胶囊的制备。

[0005] 在WO-A 96/14743中,异恶草酮用聚氨酯包封。该文中挥发性降低至50%,但异恶草酮与异氰酸酯的比例为1:1至6:1,因此聚氨酯胶囊的壁厚非常高。此外,通过添加多官能胺进行包封,选择胺与异氰酸酯的比例为0.1:1至1:1。

[0006] WO-A 2015/143974同样公开了CPMI的包封,但是使用脲-甲醛胶囊。

[0007] WO-A 2015/143979和WO-A 2015/143975记载了用于CPMI的替代的具体溶剂。WO-A 2014/166347公开了用聚乙炔脲包封CPMI。

[0008] 现有技术中描述的方法的缺点是包封的强度导致活性成分的长期释放,这在DCPMI的情况下是不希望的。由于异恶草酮在出苗前方法中用于油菜作物,因此长时间释放是有利的。相比之下,DCPMI在出苗前和出苗后的方法中均用于谷物作物。在出苗前和出苗后,防治不同的草(例如鼠尾看麦娘(black grass),ALOMY)。为此目的,优选使用包封的活性成分与未包封的活性除草成分的组合。以这种应用方式,期望快速的效果。在起效较晚的情况下,杂草和禾草可已处于生长阶段,因此不能成功防治。

[0009] 此外,异恶草酮是一种活性成分,其在室温下是液体,不需要添加有机溶剂。相反,DCPMI必须预先溶解在合适的溶剂中。现有技术中描述的方法的缺点在于其中公开的包封均不适合DCPMI的上述具体用途。

[0010] 因此,本发明所解决的问题是提供合适的DCPMI包封,其将挥发性降低至少70%(相对而言)并同时活性成分渗透降低不超过10%。此外,还发现了适用于DCPMI的溶剂。最后,本发明同样解决的问题是提供农业化学制剂,优选胶囊悬浮浓缩剂,其包含根据本发明包封的DCPMI和其他活性除草成分,以及其用于防治谷物和油菜中的杂草,在出苗前和出苗后方法,优选出苗前方法中在冬大麦上用于防治禾草以及在此尤其是鼠尾看麦娘

(ALOMY)的用途。胶囊悬浮浓缩剂还应与包含其他活性农业化学成分的悬浮浓缩剂混溶。

[0011] 该问题通过本发明的胶囊悬浮浓缩剂(CS)解决。

[0012] 因此,本发明提供了胶囊悬浮浓缩剂,其包含

[0013] A) 颗粒分散相,其包含

[0014] a) 至少一种具有异氰酸酯反应性基团的化合物a1) 与异氰酸酯混合物a2) 的反应产物,

[0015] b) 2-[(2,4-二氯苯基)甲基-4,4'-二甲基]-3-异噁唑烷酮,其溶于有机不溶于水的溶剂b1)中,

[0016] c) 一种或多种添加剂,以及

[0017] B) 液体水相,

[0018] 其中分散相A) 的颗粒的中值粒度为1至50 μm 。

[0019] 优选地,本发明的胶囊悬浮浓缩剂包含至少一种保护胶体c1)。

[0020] 粒度根据CIPAC (CIPAC=Collaborative International Pesticides Analytical Council;www.cipac.org)方法MT 187测定为d50或D90=活性成分粒度(激光散射为所有体积颗粒的50%或90%)。中值粒度是指d50值。

[0021] 分散相A) 的颗粒的中值粒度d50通常为1至50 μm ,优选1至20 μm ,最优选3至15 μm 。

[0022] 本发明同样提供制备本发明的胶囊悬浮浓缩剂的方法,其特征在于,在步骤(1)中,将溶于有机不溶于水的溶剂b1)中的2-[(2,4-二氯苯基)甲基]-4,4'-二甲基-3-异噁唑烷酮b) 与异氰酸酯混合物a2) 和任选地有机溶剂和/或乳化剂混合,然后第二步(2)中,将由此制备的溶液在包含保护胶体c1)的水中,任选地在与其他添加剂c)的混合物中乳化;并在第三步(3)中将由此制备的乳液与a1)混合,然后任选地加入添加剂c)。

[0023] 除非另有说明,否则下文中所述的量意指A)和B)的总量。

[0024] 在本发明的方法的另一个实施方案中,在本发明方法的第三步(3)中,从第二步(2)获得的乳液可首先在搅拌下与至少一种二胺、多胺、二醇、多元醇和/或氨基醇a1)混合。胺或醇组分a1)在此适当地加入水溶液中。在导致胶囊形成的反应结束后,任选加入添加剂c)。然而,优选在本发明的方法中仅使用水作为组分a1)。

[0025] 为了制备本发明的CS,可以使用任何通常用于此类目的的设备,其产生强剪切力。实例包括转子-定子混合器和喷射分散器。

[0026] 在本发明的方法的实施中,来自组分a2)的NCO基团与来自组分a1)的NCO-反应性基团的比例可在特定范围内变化。通常,每1mol异氰酸酯使用0.8至1.5当量的胺或醇组分。优选地,选择异氰酸酯和胺或醇的量使得存在等摩尔量的异氰酸酯基团和氨基或羟基。

[0027] 在本发明的方法的实施中,反应温度可在特定范围内变化。

[0028] 本发明的方法的第一阶段(1)通常进行的温度为-10至80 $^{\circ}\text{C}$,优选0 $^{\circ}\text{C}$ 至50 $^{\circ}\text{C}$,更优选2 $^{\circ}\text{C}$ 至40 $^{\circ}\text{C}$,最优选2至30 $^{\circ}\text{C}$;第二阶段(2)的温度通常为-10 $^{\circ}\text{C}$ 至+80 $^{\circ}\text{C}$,优选0 $^{\circ}\text{C}$ 至80 $^{\circ}\text{C}$,并且在第三阶段(3)中温度通常为0 $^{\circ}\text{C}$ 至80 $^{\circ}\text{C}$,优选10 $^{\circ}\text{C}$ 至75 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0029] 本发明的方法在大气压下进行。

[0030] 本发明的胶囊悬浮浓缩剂的胶囊的壁厚为0.001至4 μm ,优选0.01至2 μm 以及最优选0.01至1 μm 。

[0031] 在a1)与a2)的反应中,异氰酸酯基团和异氰酸酯反应性基团的数均官能度X的总

和为 $2 \leq X \leq 6$, 优选为 $2 \leq X \leq 4.5$, 更优选为 $2.0 \leq X \leq 3.5$, 并且最优选 $2.2 \leq X \leq 2.8$ 。

[0032] 根据本发明的方法中的“数均官能度 X ”特征阐明如下。应强调的是, 在此, 更高官能度的化合物是关键, 并且从较低官能度的化合物中减去2的结果加上更高官能度的化合物。例如, 如果a1) 的(平均)官能度为2.1, 而a2) 的官能度为 $2.6:2.1-2=0.1$ 。这个差值加上 $2.6:2.6+0.1=2.7$ 。因此, 数均官能度为2.7。或者, 如果a1) 为2.7且a2) 为2.3, 则发现数均官能度为 $2.7+2.3-2=3.0$ 。

[0033] 本发明的胶囊悬浮浓缩剂具有许多优点。例如, 它们能够在长时间内以每种情况所需的量释放活性组分。还有利的是, 存在的活性组分的植物相容性得到改善, 并且挥发性和因此对邻近作物的损害减少。此外, 活性组分的急性毒性降低, 因此即使没有任何很大的安全预防措施, 微胶囊制剂的利用对操作者也没有问题。

[0034] 有用的具有异氰酸酯反应性基团的化合物a1) 包括脂族、芳族、环状和脂环族伯和仲二胺以及多胺。实例包括乙二胺(1,2)、二亚乙基三胺、单异丙胺、4-氨基吡啶(4-AP)、正丙胺、基于乙烯或丙烯亚胺的聚氮丙啶、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺、2,4,4'-三氨基二苯醚、双(六亚甲基)三胺、乙二胺(EDA)、三亚甲基二哌啶(TMDP)、碳酸胍(GUCA)、苯二胺、甲苯二胺、五亚甲基六胺、2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪、1,2-二氨基环己烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,5-二氨基萘异佛尔酮二胺、二氨基丙烷、二氨基丁烷、哌嗪、氨基亚乙基哌嗪(AEP)、聚(丙二醇)双(2-氨基丙基醚)或 o,o' -双(2-氨基丙基)聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇、六亚甲基二胺、双(3-氨基丙基)胺、双(2-甲基氨基乙基)甲胺、1,4-二氨基环己烷、3-氨基-1-甲基氨基丙烷、 N -甲基双(3-氨基丙基)胺、1,4-二氨基-正丁烷和1,6-二氨基-正己烷。优选六亚甲基二胺和二亚乙基三胺。

[0035] 有用的具有异氰酸酯反应性基团的化合物a1) 同样包括伯和仲、脂族和芳族二醇和多元醇。实例包括: 乙二醇、丙二醇(1,2)、丙二醇(1,3)、丁二醇(1,4)、戊二醇(1,5)、己二醇(1,6)、丙三醇和二乙二醇。优选使用丙三醇和丙-1,2-二醇。

[0036] 具有异氰酸酯反应性基团的化合物a1) 还包括氨基醇。实例包括三乙醇胺、单乙醇胺、三异丙醇胺、二异丙胺、 N -甲基乙醇胺、 N -甲基二乙醇胺。

[0037] 在一个非常特别优选的实施方案中, 水用作异氰酸酯反应性组分a1)。使其与异氰酸酯(聚/二)原位反应, 得到胺(聚/二)。同样可以使用a1) 的共混物。优选仅用水。

[0038] 异氰酸酯混合物a2) 为单-、二-和/或多异氰酸酯混合物, 或异氰酸酯混合物的反应产物。合适的化合物a2) 为例如1,4-二异氰酸亚丁酯、1,6-二异氰酸六亚甲基酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、异构的双(4,4'-异氰酸酯基环己基)甲烷(H12-MDI)及其与任何异构体含量的混合物、亚环己基1,4-二异氰酸酯、4-异氰酸酯基甲基辛烷1,8-二异氰酸酯(壬烷三异氰酸酯)、亚苯基1,4-二异氰酸酯、亚甲苯基2,4-和/或2,6-二异氰酸酯(TDI)、萘1,5-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,2'-和/或2,4'-和/或4,4'-二异氰酸酯(MDI)、1,3-和/或1,4-双(2-异氰酸丙-2-基)苯(TMxDI)、1,3-双(异氰酸甲基)苯(XDI)、具有1至8个碳原子的烷基的2,6-二异氰酸基己酸烷基酯(赖氨酸二异氰酸酯), 及其混合物。包含改性如脲基甲酸酯、脲二酮、氨基甲酸乙酯(urethane)、异氰脲酸酯、缩二脲、亚氨基噁二嗪二酮或噁二嗪三酮结构的化合物并且基于所述二异氰酸酯的化合物也是组分a2) 的合适单元, 也为多环化合物, 例如聚合MDI(pMDI, 例如购自Dow的PAPI-27或购自Covestro AG的Desmodur®44V20产品) 以及上述的组合。

[0039] 优选异氰酸酯(NCO)官能度为2至6,优选2.0至4.5和更优选2.3至4.2,最优选2.3至3.8的改性。特别优选的是NCO官能度为2.4至2.8。

[0040] 优选使用选自HDI、IPDI、H12-MDI、TDI和MDI的二异氰酸酯进行改性。特别优选TDI和MDI及其衍生物。特别优选的MDI是聚合MDI,例如与TDI共混使用的PAPI-27。异氰酸酯或多异氰酸酯或共混物的优选的NCO含量为3重量%至50重量%,更优选10重量%至40重量%,更优选15重量%至35重量%,最优选18重量%至30重量%。异氰酸酯基团在与异氰酸酯反应性基团反应之前也可以部分或完全封端的形式存在,使得它们不能立即与异氰酸酯反应性基团反应。这确保了在达到特定温度(封闭温度)之前不发生反应。典型的封闭剂可以在现有技术中找到,并且其选择使得它们在60至220℃的温度下根据物质再次从异氰酸酯基团中消去,并且仅在此之后与异氰酸酯反应性基团反应。存在加入到聚氨酯中的封闭剂,并且还存在于聚氨酯中作为溶剂或增塑剂保留的那些,或者作为气体从聚氨酯中排出的那些。有时使用表述“封闭NCO值”。当在本发明中使用表述“NCO值”时,这总是指未封闭的NCO值。通常的封闭程度高达<0.5%。典型的封闭剂的实例为己内酰胺;甲基乙基酮肟;吡唑,例如3,5-二甲基-1,2-吡唑或1,-吡唑;三唑,例如1,2,4-三唑;二异丙胺;丙二酸二乙酯;二乙胺;苯酚及其衍生物以及咪唑。

[0041] 组分a2)也可以上述化合物的混合物或预聚物的形式使用。在这种情况下,例如,含有异氰酸酯基团并且NCO含量为3重量%至50重量%的化合物与含有异氰酸酯反应性基团并且OH值为10mg KOH/g至150mg KOH/g的化合物反应。

[0042] 非常特别优选使用聚合物(p)MDI和TDI的混合物。此处pMDI与甲苯二异氰酸酯的比例可在特定比例内变化,优选使用0.2重量%至2重量%的pMDI和0.2重量%至2重量%的TDI。

[0043] 本发明的胶囊悬浮浓缩剂的水相B)除了水之外还可包含其他添加剂c),例如乳化剂、保护胶体、防腐剂、消泡剂、冷稳定剂、增稠剂、pH稳定剂和中和剂。优选的组分c)为乳化剂、增稠剂和保护胶体c1)。

[0044] 有用的有机溶剂b1)包括所有常规有机溶剂,其一方面与水具有低混溶性,但另一方面溶解具有良好溶解性的所用的活性农业化学成分。优选的实例包括脂族和芳族、任选卤代的烃,例如甲苯、二甲苯、**Solvesso**[®]100、100ND、150、150ND或200、200ND(矿物油)、四氯甲烷、氯仿、二氯甲烷和二氯乙烷,以及酯,例如乙酸乙酯,以及烷烃甲酰胺如N,N-二甲基辛酰胺和N,N-二甲基癸酰胺。此外,还有植物油和改性油(例如通过甲基化、乙基化以及氢化和水合作用进行改性),例如基于菜籽油、玉米仁油、椰子油等。特别优选使用矿物油,非常特别优选使用基于二烷基萘(例如二异丙基萘)的溶剂以及1-甲基-和2-甲基萘和萘的混合物(例如**Solvesso**[®]200ND产品,CAS No.:64742-94-5)。

[0045] 有用的乳化剂c)包括存在于活性农业化学成分的制剂中的标准表面活性物质。实例包括乙氧基化壬基酚、直链醇的聚乙二醇醚、烷基酚与环氧乙烷和/或环氧丙烷的反应产物以及脂肪酸酯、烷基磺酸酯、烷基硫酸酯和芳基硫酸酯。

[0046] 有用的保护胶体c1)(分散剂)包括通常用于此目的的所有物质。优选的实例包括天然和合成的水溶性聚合物,例如明胶,淀粉和纤维素衍生物,尤其是纤维素酯和纤维素醚,例如甲基纤维素,以及聚乙烯醇,部分水解的聚乙酸乙烯酯,木质素磺酸酯(例如

Borresperse[®]NA, **REAX**[®]88 **Kraftsperser**[®]25S), 改性萘磺酸酯 (例如 Morwet D-425), 聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯酰胺。特别优选使用聚乙烯醇、部分水解的聚乙酸乙烯酯和木质素磺酸盐。最优选聚乙烯醇。

[0047] 有用的增稠剂c) 包括有机增稠剂和无机增稠剂。有用的有机增稠剂包括有机天然或生物技术改性或有机合成的增稠剂。典型的合成增稠剂是 **Rheostrux**[®] (Croda) 或 **Thixin**[®] 或 **Thixatrol**[®] 系列 (Elementis)。这些通常是基于丙烯酸酯。典型的有机增稠剂是基于黄原胶或纤维素 (例如羟乙基纤维素或羧甲基纤维素) 或其组合物。其他典型的代表是基于纤维素或木质素。优选使用基于黄原胶的天然改性增稠剂。典型代表是例如 **Rhodopol**[®] (Solvay) 和 **Kelzan**[®] (Kelco Corp.), 以及 **Satiaxane**[®] (Cargill)。同样优选硅酸盐和硅镁土。

[0048] 有用的防腐剂c) 包括在作物保护组合物中通常为此目的存在的所有物质。实例包括 **Acticide**[®]SPX (Thor) 和 **Proxel**[®]GXL (Lonza)。

[0049] 有用的消泡剂c) 包括在作物保护组合物中通常可用于此目的的所有物质。优选硅烷衍生物, 例如聚二甲基硅氧烷和硬脂酸镁。典型的产品是所用的 **Silcolapse**[®] 484 (Solvay, Silioxane Emulsion) 和 SAG 1571 (Momentive)。

[0050] 用作冷稳定剂的物质c) 可为在作物保护组合物中通常可用于此目的的所有物质。实例包括尿素、丙三醇和丙二醇。

[0051] 有用的中和剂c) 包括常规的酸和碱。实例包括磷酸、柠檬酸、氢氧化钠溶液和氨水溶液。

[0052] 本发明的胶囊悬浮浓缩剂的组成可在特定范围内变化。分散相A) 相对于整个制剂的比例通常为10重量%至90重量%, 优选30重量%至70重量%, 更优选40重量%至60重量%。

[0053] a) 的比例通常为0.1重量%至8重量%, 优选为0.2重量%至4.5重量%, 更优选为0.3重量%至2.5重量%; 活性农药化学成分b) 的比例通常为1重量%至50重量%, 优选5重量%至40重量%, 更优选10重量%至20重量%; 有机溶剂b1) 的比例通常为1重量%至90重量%, 优选10重量%至60重量%, 更优选20重量%至40重量%, 最优选25重量%至40重量%; 保护胶体c1) 的比例通常为0.1重量%至5重量%, 优选0.2重量%至3重量%, 更优选0.3重量%至1.5重量%; 添加剂c) 的比例通常为0.1重量%至15重量%, 优选0.3重量%至10重量%, 更优选0.4重量%至3重量%。

[0054] 关于各成分的上述比例, 本领域技术人员清楚的是, 各成分的优选范围可以彼此自由组合, 因此对于各成分的这些不同优选范围的组合也被认为是公开的。

[0055] 然而, 除非另有说明, 特别优选从相同水平, 即所有优选或更优选范围中获得的优选范围, 并且具体的公开内容不旨在代替这些一般组合, 而是加到它们中。

[0056] 这同样适用于本说明书中其他地方的优选范围的其他说明。

[0057] 在一个优选的实施方案中, a) 的比例为0.1重量%至8重量%,

[0058] 活性农业化学成分b) 的比例为1重量%至50重量%,

[0059] 有机溶剂b1) 的比例为10重量%至60重量%,

- [0060] 保护胶体c1)的比例为0.1重量%至5重量%，
[0061] 以及添加剂c)的比例为0.1重量%至15重量%。
[0062] 在一个进一步优选的实施方案中,a)的比例为0.1重量%至8重量%，
[0063] 活性农业化学成分b)的比例为1重量%至50重量%，
[0064] 有机溶剂b1)的比例为20重量%至40重量%，
[0065] 保护胶体c1)的比例为0.1重量%至5重量%，
[0066] 以及添加剂c)的比例为0.1重量%至15重量%。
[0067] 在一个甚至进一步优选的实施方案中,a)的比例为0.1重量%至8重量%，
[0068] 活性农业化学成分b)的比例为1重量%至50重量%，
[0069] 有机溶剂b1)的比例为25重量%至40重量%，
[0070] 保护胶体c1)的比例为0.1重量%至5重量%，
[0071] 以及添加剂c)的比例为0.1重量%至15重量%。
[0072] 在一个进一步的实施方案中,a)的比例为0.1重量%至8重量%，
[0073] 活性农业化学成分b)的比例为1重量%至50重量%，
[0074] 有机溶剂b1)的比例为1重量%至90重量%，
[0075] 保护胶体c1)的比例为0.1重量%至5重量%，
[0076] 以及添加剂c)的比例为0.1重量%至15重量%。
[0077] 在一个进一步的实施方案中,a)的比例为0.2重量%至4.5重量%，
[0078] 活性农业化学成分b)的比例为5重量%至40重量%，
[0079] 有机溶剂b1)的比例为10重量%至60重量%，
[0080] 保护胶体c1)的比例为0.2重量%至3重量%，
[0081] 以及添加剂c)的比例为0.3重量%至10重量%。
[0082] 在一个进一步优选的实施方案中,a)的比例为0.2重量%至4.5重量%，
[0083] 活性农业化学成分b)的比例为10重量%至20重量%，
[0084] 有机溶剂b1)的比例为20重量%至40重量%，
[0085] 保护胶体c1)的比例为0.3重量%至1.5重量%，
[0086] 以及添加剂c)的比例为0.4重量%至3重量%。
[0087] 在一个进一步的实施方案中,a)的比例为0.3重量%至2.5重量%，
[0088] 活性农业化学成分b)的比例为10重量%至20重量%，
[0089] 有机溶剂b1)的比例为20重量%至40重量%，
[0090] 保护胶体c1)的比例为0.3重量%至1.5重量%，
[0091] 以及添加剂c)的比例为0.4重量%至3重量%。
[0092] 在一个进一步的实施方案中,a)的比例为0.3重量%至2.5重量%，
[0093] 活性农业化学成分b)的比例为10重量%至20重量%，
[0094] 有机溶剂b1)的比例为25重量%至40重量%，
[0095] 保护胶体c1)的比例为0.3重量%至1.5重量%，
[0096] 以及添加剂c)的比例为0.4重量%至3重量%。
[0097] 优选地,活性农业化学成分b)与异氰酸酯混合物a2)的比例为7:1至40:1,优选8:1至20:1,更优选9:1至18:1。

[0098] 如果氨基官能化合物用作组分a1),则氨基异氰酸酯反应性基团a1)与异氰酸酯混合物a2)的比例为0至1,优选0至0.5,更优选0至0.3。最优选为0,意味着不使用氨基官能化合物a1)。

[0099] 此外,上述实施方案中的有机溶剂(B1)优选为矿物油,进一步优选为基于二烷基萘(例如二异丙基萘)的溶剂,或者1-甲基-和2-甲基萘和萘的混合物(例如Solvesso[®] 200ND产品,CAS号:64742-94-5),其中作为溶剂,非常特别优选1-甲基-和2-甲基萘和萘的混合物。

[0100] 此外,在这些实施方案中,优选使用水作为异氰酸酯反应性组分a1),进一步优选使用1-甲基-和2-甲基萘和萘的混合物作为溶剂。在一个优选的实施方案中,将本发明的胶囊悬浮液浓缩剂(CS)与一种或多种悬浮浓缩剂(SC)混合,得到ZC制剂。

[0101] 本发明同样提供包含本发明的CS制剂和至少一种悬浮浓缩剂(SC)的ZC制剂,其包含

[0102] --一种或多种活性除草成分a')和/或一种或多种安全剂s),

[0103] --至少一种或多于一种增稠剂c),

[0104] --一种或多种阴离子乳化剂e1)和

[0105] --一种或多种非离子乳化剂e2)。

[0106] 优选地,本发明的ZC制剂包含

[0107] 一种或多种安全剂s),

[0108] --至少一种或多于一种增稠剂c),

[0109] --至少一种或多于一种阴离子乳化剂e1)

[0110] --至少一种或多于一种非离子乳化剂e2)和

[0111] --至少一种或多于一种载体材料f)。

[0112] 同样优选地,本发明的ZC制剂包含

[0113] --一种或多种活性除草成分a')和一种或多种安全剂s),

[0114] --至少一种或多于一种增稠剂c),

[0115] --至少一种或多于一种阴离子乳化剂e1)

[0116] --至少一种或多于一种非离子乳化剂e2)和

[0117] --至少一种或多于一种载体材料f)。

[0118] 优选的活性除草成分a')为苯草醚(aclonifen)、氯氨吡啶酸(aminopyralid)、吡草酮(benzofenap)、必芬诺(bifenox)、溴苯腈(bromoxynil)、溴苯草腈丁酸酯(bromoxynil butyrate)、庚酸钾和辛酸钾(potassium heptanoate and octanoate)、去草胺(butachlor)、异恶草酮(clomazone)、毕克草(clopyralid)、2,4-D,其还包含以下通常的使用形式:2,4-D-丁氧基乙酯(2,4-D-butotyl)、2,4-D-丁酯(2,4-D-butyl)、2,4-D-二甲铵(2,4-D-dimethylammonium)、2,4-D-二乙醇胺(2,4-D-diethanolamin(2,4-D-diethanolammonium))、2,4-D-乙酯(2,4-D-ethyl)、2,4-D-2-乙基己酯(2,4-D-2-ethylhexyl)、2,4-D-异丁酯(2,4-D-isobutyl)、2,4-D-异辛酯(2,4-D-isooctyl)、2,4-D-异丙酯(2,4-D-isopropyl)、2,4-D-异丙铵(2,4-D-isopropylammonium)、2,4-D-钠(2,4-D-sodium)、2,4-D-三异丙醇铵(2,4-D-triisopropanolammonium)、2,4-D-三乙醇胺(2,4-D-trolamine(2,4-D-triethanolammonium))、吡氟草胺(diflufenican)、二甲草胺

(dimethachlor)、二甲噻草胺(dimethenamid)、精二甲噻草胺(dimethenamid-P)、乙氧嘧磺隆(ethoxysulfuron)、噁唑禾草灵(fenoxaprop)、精噁唑禾草灵(fenoxaprop-P)、噁唑禾草灵-乙酯(fenoxaprop-ethyl)、精噁唑禾草灵-乙酯(fenoxaprop-P-ethyl)、芬奎三酮(fenquinotrine)、四唑酰草胺(fentrazamide)、双氟磺草胺(florasulam)、氟噻草胺(flufenacet)、氯氟吡氧乙酸酯(fluroxypyr)、氯氟吡氧乙酸异辛酯(fluroxypyr-meptyl)、甲酰氨磺隆(foramsulfuron)、氟氯吡啶酯(halauxifen-methyl)、碘甲磺隆(iodosulfuron)、碘甲磺隆钠盐(iodosulfuron-methyl-sodium)、异恶唑草酮(isoxaflutole)、MCPA((4-氯-2-甲基苯氧基)乙酸),还包含以下通常的使用形式:MCPA-丁氧基乙酯(MCPA-butotyl)、MCPA-二甲铵(MCPA-dimethylammonium)、MCPA-异辛酯(MCPA-isoctyl)、MCPA-钠(MCPA-sodium)、MCPA-钾(MCPA-potassium)、MCPA-2-乙基己基酯(MCPA-2-ethylhexyl)、苯噻酰草胺(mefenacet)、甲基二磺隆(mesosulfuron)、甲基二磺隆甲酯(mesosulfuron-methyl)、吡草胺(metazachlor)、异丙甲草胺(metolachlor)、S-异丙甲草胺(S-metolachlor)、磺草唑胺(metosulam)、赛克津(metribuzin)、敌草胺(napropamid)、烟嘧磺隆(nicosulfuron)、丙炔恶草酮(oxadiargyl)、恶草灵(oxadiazon)、二甲戊乐灵(pendimethalin)、烯草胺(pethoxamid)、毒莠定(picloram)、丙苯磺隆(propoxycarbazone)、丙苯磺隆钠盐(propoxycarbazone-sodium)、炔苯酰草胺(propyzamid)、苄草丹(prosulfocarb)、磺酰草吡唑(pyrasulfotole)、派罗克杀草砒(pyroxasulfone)、甲氧磺草胺(pyroxulam)、氯甲喹啉酸(quinmerac)、特糠酯酮(tefuryltrione)、环磺酮(tembotrione)、噻酮磺隆(thiencarbazone)、噻酮磺隆甲酯(thiencarbazone-methyl)、氟酮磺草胺(triafamone)。

[0119] 所用的组分(s)还可为以下组的混合物(安全剂):

[0120] s¹)选自杂环羧酸衍生物的化合物:

[0121] s^{1a})二氯苯基吡唑啉-3-甲酸类化合物(S^{1a}),优选化合物如1-(2,4-二氯苯基)-5-(乙氧基羰基)-5-甲基-2-吡唑啉-3-甲酸、1-(2,4-二氯苯基)-5-(乙氧基羰基)-5-甲基-2-吡唑啉-3-甲酸乙酯(S¹⁻¹)("吡唑解草酯"),以及相关化合物,如W0-A-91/07874中所记载;

[0122] s^{1b})二氯苯基吡唑甲酸的衍生物(S^{1b}),优选化合物如1-(2,4-二氯苯基)-5-甲基吡唑-3-甲酸乙酯(S¹⁻²)、1-(2,4-二氯苯基)-5-异丙基吡唑-3-甲酸乙酯(S¹⁻³)、1-(2,4-二氯苯基)-5-(1,1-二甲基乙基)吡唑-3-甲酸乙酯(S¹⁻⁴)以及相关化合物,如EP-A-333 131和EP-A-269 806中所记载;

[0123] s^{1c})1,5-二苯基吡唑-3-甲酸的衍生物(S^{1c}),优选化合物如1-(2,4-二氯苯基)-5-苯基吡唑-3-甲酸乙酯(S¹⁻⁵)、1-(2-氯苯基)-5-苯基吡唑-3-甲酸甲酯(S¹⁻⁶)以及相关化合物,如例如EP-A-268554中所记载;

[0124] s^{1d})三唑甲酸类化合物(S^{1d}),优选化合物如解草唑(fenclorazole(ethyl ester)),即1-(2,4-二氯苯基)-5-三氯甲基-1H-1,2,4-三唑-3-甲酸乙酯(S¹⁻⁷),以及相关化合物,如EP-A-174 562和EP-A-346 620中所记载;

[0125] S^{1e})5-苄基-2-异噁唑啉-3-甲酸或5-苯基-2-异噁唑啉-3-甲酸或5,5-二苯基-2-异噁唑啉-3-甲酸化合物(S^{1e}),优选化合物如5-(2,4-二氯苄基)-2-异噁唑啉-3-甲酸乙酯(S¹⁻⁸)或5-苯基-2-异噁唑啉-3-甲酸乙酯(S¹⁻⁹)以及相关化合物,如W0-A-91/08202中所记载;或5,5-二苯基-2-异噁唑啉甲酸(S¹⁻¹⁰)或5,5-二苯基-2-异噁唑啉-3-甲酸乙酯(S¹⁻

11) (“双苯噁唑酸乙酯”)或5,5-二苯基-2-异噁唑啉-3-甲酸正丙酯(S1-12)或5-(4-氟苯基)-5-苯基-2-异噁唑啉-3-甲酸乙酯(S1-13),如专利申请W0-A-95/07897中所记载。

[0126] s2) 选自8-喹啉基氧基衍生物的化合物(S2):

[0127] s2^a) 8-喹啉氧基乙酸类化合物(S2^a),优选(5-氯-8-喹啉氧基)乙酸1-甲基己酯(“解毒啉(cloquintocet-mexyl)”) (S2-1)、1,3-二甲基丁-1-基(5-氯-8-喹啉氧基)乙酸酯(S2-2)、4-烯丙基氧基丁基(5-氯-8-喹啉氧基)乙酸酯(S2-3)、1-烯丙基氧基丙-2-基(5-氯-8-喹啉氧基)乙酸酯(S2-4)、(5-氯-8-喹啉氧基)乙酸乙酯(S2-5)、5-氯-8-喹啉乙酸甲酯(S2-6)、(5-氯-8-喹啉氧基)乙酸烯丙酯(S2-7)、2-(2-亚丙基亚氨基氧基)-1-乙基(5-氯-8-喹啉氧基)乙酸酯(S2-8)、2-氧代丙-1-基(5-氯-8-喹啉氧基)乙酸酯(S2-9)以及相关化合物,如EP-A-86 750、EP-A-94 349和EP-A-191 736或EP-A-0 492 366中所记载,以及(5-氯-8-喹啉氧基)乙酸(S2-10)、水合物及其盐,例如其锂盐、钠盐、钾盐、钙盐、镁盐、铝盐、铁盐、铵盐、季铵盐、铊盐或磷盐,如W0-A-2002/34048中所记载;

[0128] s2^b) (5-氯-8-喹啉氧基)丙二酸类化合物(S2^b),优选化合物如(5-氯-8-喹啉氧基)丙二酸二乙酯、(5-氯-8-喹啉氧基)丙二酸二烯丙酯、(5-氯-8-喹啉氧基)丙二酸甲基乙基酯以及相关化合物,如EP-A-0 582 198中所记载。

[0129] s3) 二氯乙酰胺类活性成分(S3),常用作出苗前安全剂(土壤作用安全剂)的例如

[0130] “二氯丙烯胺(dichlormid)”(N,N-二烯丙基-2,2-二氯乙酰胺)(S3-1)、来自Stauffer的“R-29148”(3-二氯乙酰基-2,2,5-三甲基-1,3-噁唑烷)(S3-2)、

[0131] 来自Stauffer的“R-28725”(3-二氯乙酰基-2,2-二甲基-1,3-噁唑烷)(S3-3)、

[0132] “解草啉(benoxacor)”(4-二氯乙酰基-3,4-二氢-3-甲基-2H-1,4-苯并噁啉)(S3-4)、

[0133] 来自PPG Industries的“PPG-1292”(N-烯丙基-N-[(1,3-二氧戊环-2-基)甲基]二氯乙酰胺)(S3-5)、

[0134] 来自Sagro-Chem的“DKA-24”(N-烯丙基-N-[(烯丙基氨基羰基)甲基]二氯乙酰胺)(S3-6)、

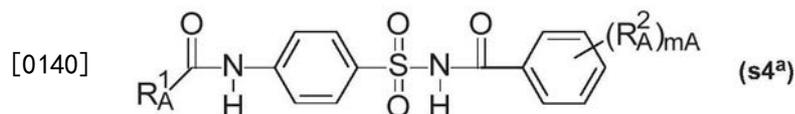
[0135] 来自Nitrokemia或Monsanto的“AD-67”或“MON 4660”(3-二氯乙酰基-1-氧杂-3-氮杂螺[4.5]癸烷)(S3-7)、

[0136] 来自TRI-Chemical RT的“TI-35”(1-二氯乙酰基氮杂环庚烷)(S3-8)、“Diclonon”(Dicyclonon)或“BAS145138”或“LAB145138”(S3-9)来自BASF的((RS)-1-二氯乙酰基-3,3,8a-三甲基全氢化吡咯并[1,2-a]嘧啶-6-酮),

[0137] “解草噁唑(furilazole)”或“MON 13900”((RS)-3-二氯乙酰基-5-(2-呋喃基)-2,2-二甲基噁唑烷)(S3-10),及其(R)-异构体(S3-11)。

[0138] s4) 酰基磺酰胺类化合物(S4):

[0139] s4^a) 式(S4^a)的N-酰基磺酰胺及其盐,如W0-A-97/45016中所记载,



[0141] 其中

[0142] RA¹为(C₁-C₆)烷基、(C₃-C₆)环烷基、环烷基,其中最后的2个基团被选自卤素、(C₁-

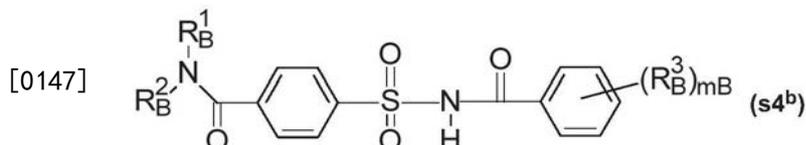
C₄) 烷氧基、(C₁-C₆) 卤代烷氧基和 (C₁-C₄) 烷硫基的_{vA}取代基取代, 在环状基团的情况下, 还被 (C₁-C₄) 烷基和 (C₁-C₄) 卤代烷基取代;

[0143] R_A²为卤素、(C₁-C₄) 烷基、(C₁-C₄) 烷氧基、CF₃;

[0144] m_A为1或2;

[0145] v_A为0、1、2或3;

[0146] s^{4b}) 式 (S^{4b}) 的4-(苯甲酰基氨磺酰基) 苯甲酰胺类化合物及其盐, 如W0-A-99/16744中所记载,



[0148] 其中

[0149] R_B¹、R_B²彼此独立为氢、(C₁-C₆) 烷基、(C₃-C₆) 环烷基、(C₃-C₆) 烯基、(C₃-C₆) 炔基,

[0150] R_B³为氢、(C₁-C₄) 烷基、(C₁-C₄) 卤代烷基或 (C₁-C₄) 烷氧基以及

[0151] m_B为1或2,

[0152] 例如这些化合物, 其中,

[0153] R_B¹=环丙基、R_B²=氢且 (R_B³) = 2-OMe (“环丙磺酰胺 (cyprosulfamide)”, S₄-1)、

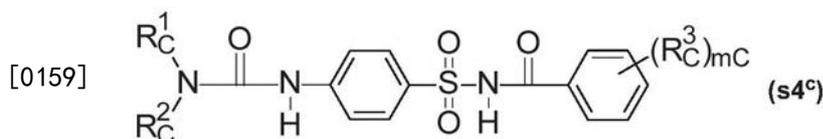
[0154] R_B¹=环丙基、R_B²=氢且 (R_B³) = 5-Cl-2-OMe (S₄-2)、

[0155] R_B¹=乙基、R_B²=氢且 (R_B³) = 2-OMe (S₄-3)、

[0156] R_B¹=异丙基、R_B²=氢且 (R_B³) = 5-Cl-2-OMe (S₄-4) 和

[0157] R_B¹=异丙基、R_B²=氢且 (R_B³) = 2-OMe (S₄-5);

[0158] s^{4c}) 式 (S^{4c}) 的苯甲酰基氨磺酰基苯基脒类化合物, 如EP-A-365484中所记载,



[0160] 其中

[0161] R_C¹、R_C²独立为氢、(C₁-C₈) 烷基、(C₃-C₈) 环烷基、(C₃-C₆) 烯基、(C₃-C₆) 炔基,

[0162] R_C³为卤素、(C₁-C₄) 烷基、(C₁-C₄) 烷氧基、CF₃以及

[0163] m_C为1或2;

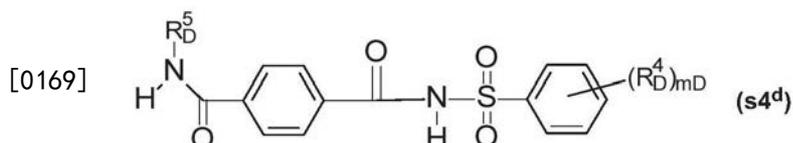
[0164] 例如

[0165] 1-[4-(N-2-甲氧基苯甲酰基氨磺酰基) 苯基]-3-甲脒,

[0166] 1-[4-(N-2-甲氧基苯甲酰基氨磺酰基) 苯基]-3,3-二甲脒,

[0167] 1-[4-(N-4,5-二甲基苯甲酰基氨磺酰基) 苯基]-3-甲脒;

[0168] s^{4d}) 式 (S^{4d}) 的N-苯基磺酰基对苯二甲酰胺类化合物及其盐, 其由例如CN101838227已知,



[0170] 其中

[0171] R_D^4 为卤素、(C₁-C₄)-烷基、(C₁-C₄)-烷氧基、CF₃;

[0172] m_D 为1或2;

[0173] R_D^5 为氢、(C₁-C₆)-烷基、(C₃-C₆)-环烷基、(C₂-C₆)-烯基、(C₂-C₆)-炔基或(C₅-C₆)-环烯基。

[0174] s5) 羟基芳族化合物和芳族-脂族羧酸衍生物类活性成分(S5), 例如3,4,5-三乙酰氧基苯甲酸乙酯、3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酸、3,5-二羟基苯甲酸、4-羟基水杨酸、4-氟水杨酸、2-羟基肉桂酸、2,4-二氯肉桂酸, 如W0-A-2004/084631、W0-A-2005/015994、W0-A-2005/016001中所记载。

[0175] s6) 1,2-二氢喹啉-2-酮类活性成分(S6), 例如1-甲基-3-(2-噻吩基)-1,2-二氢喹啉-2-酮、1-甲基-3-(2-噻吩基)-1,2-二氢喹啉-2-硫酮、1-(2-氨基乙基)-3-(2-噻吩基)-1,2-二氢喹啉-2-酮盐酸盐、1-(2-甲基磺酰基氨基乙基)-3-(2-噻吩基)-1,2-二氢喹啉-2-酮, 如W0-A-2005/112630中所记载。

[0176] s7) 二苯基甲氧基乙酸衍生物类化合物(S7), 如二苯基甲氧基乙酸甲酯(CAS登记号41858-19-9)(S7-1)、二苯基甲氧基乙酸乙酯或二苯基甲氧基乙酸, 如W0-A-98/38856中所记载。

[0177] s8) 式(S8)的化合物, 如W0-A-98/27049中所记载,



[0179] 其中符号和脚标定义如下:

[0180] R_D^1 为卤素、(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)卤代烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₁-C₄)卤代烷氧基,

[0181] R_D^2 为氢或(C₁-C₄)烷基,

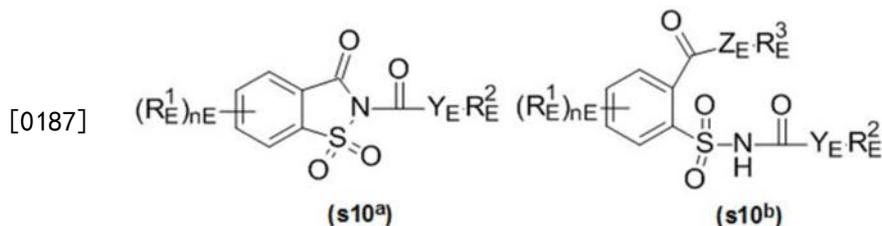
[0182] R_D^3 为氢、(C₁-C₈)-烷基、(C₂-C₄)-烯基、(C₂-C₄)-炔基或芳基, 其中上述每个含碳基团为未取代或者被一个或多个、优选最多达三个相同或不同的选自卤素和烷氧基的基团取代;或其盐,

[0183] n_D 为0至2的整数。

[0184] s9) 3-(5-四唑基羰基)-2-喹诺酮类活性成分(S9), 例如1,2-二氢-4-羟基-1-乙基-3-(5-四唑基羰基)-2-喹诺酮(CAS登记号:219479-18-2)、1,2-二氢-4-羟基-1-甲基-3-(5-四唑基羰基)-2-喹诺酮(CAS登记号95855-00-8), 如W0-A-1999/000020中所记载。

[0185] s10) 式(S10^a)或(S10^b)的化合物

[0186] 如W0-A-2007/023719和W0-A-2007/023764中所记载



[0188] 其中

[0189] R_E^1 为卤素、(C₁-C₄)烷基、甲氧基、硝基、氰基、CF₃、OCF₃、 Z_E 独立地为O或S,

- [0190] n_E 为0至4的整数,
- [0191] R_E^2 为(C₁-C₁₆)烷基、(C₂-C₆)烯基、(C₃-C₆)环烷基、芳基;苄基、卤代苄基,
- [0192] R_E^3 为氢或(C₁-C₆)烷基。
- [0193] s11) 氧基亚氨基化合物类活性成分(S11), 已知其作为拌种剂, 例如“解草腈(oxabetrinil)”((Z)-1,3-二氧戊环-2-基甲氧基亚氨基(苯基)乙腈)(S11-1), 已知其作为用于使小米/高粱免受异丙甲草胺损害的拌种安全剂,
- [0194] “肟草安(fluxofenim)”(1-(4-氯苯基)-2,2,2-三氟-1-乙酮O-(1,3-二氧戊环-2-基甲基)肟)(S11-2), 已知其作为用于使小米/高粱免受异丙甲草胺损害的拌种安全剂, 以及
- [0195] “解草胺腈(cyometrinil)”或“CGA-43089”((Z)-氰基甲氧基亚氨基(苯基)乙腈)(S11-3), 已知其作为用于使小米/高粱免受异丙甲草胺损害的拌种安全剂。
- [0196] s12) 异二氢苯并噻喃酮(isothiochromanone)类活性成分(S12), 例如, W0-A-1998/13361中的[(3-氧代-1H-2-苯并噻喃-4(3H)-亚基)甲氧基]乙酸甲酯(CAS登记号205121-04-6)(S12-1)以及相关化合物。
- [0197] s13) 一种或多种选自组(S13)的化合物:
- [0198] “萘二甲酸酐”(1,8-萘二甲酸酐)(S13-1), 已知其作为用于使玉米免受硫代氨基甲酸酯除草剂损害的拌种安全剂,
- [0199] “解草啶(fenclorim)”(4,6-二氯-2-苯基嘧啶)(S13-2), 已知其在播种的稻中作为用于丙草胺(pretilachlor)的安全剂,
- [0200] “解草胺(flurazole)”(2-氯-4-三氟甲基-1,3-噻唑-5-甲酸苄酯)(S13-3), 已知其作为用于使小米/高粱免受甲草胺(alachlor)和异丙甲草胺损害的拌种安全剂,
- [0201] “CL 304415”(CAS登记号31541-57-8)
- [0202] 购自American Cyanamid的(4-羧基-3,4-二氢-2H-1-苯并吡喃-4-乙酸)(S13-4), 已知其作为用于使玉米免受咪唑啉酮损害的安全剂,
- [0203] 购自Nitrokemia的“MG 191”(CAS登记号96420-72-3)(2-二氯甲基-2-甲基-1,3-二氧戊环)(S13-5), 已知其作为用于玉米的安全剂,
- [0204] “MG 838”(CAS登记号133993-74-5)
- [0205] 购自Nitrokemia的(1-氧杂-4-氮杂螺[4.5]癸烷-4-二硫代碳酸2-丙烯酯)(S13-6)
- [0206] “乙拌磷(disulfoton)”(S-2-乙硫基乙基二硫代磷酸0,0-二乙酯)(S13-7),
- [0207] “dietholate”(O-苯基硫代磷酸0,0-二乙酯)(S13-8),
- [0208] “mephenate”(甲基氨基甲酸4-氯苯基酯)(S13-9)。
- [0209] s14) 除了对杂草的除草活性之外, 还对作物植物如水稻具有安全作用的活性成分, 例如
- [0210] “哌草丹(dim Piperate)”或“MY-93”(S-1-甲基-1-苯基乙基哌啶-1-硫代甲酸酯), 已知其作为用于使水稻免受除草剂禾草敌(molinate)损害的安全剂,
- [0211] “杀草隆(daimuron)”或“SK 23”(1-(1-甲基-1-苯基乙基)-3-对甲苯基脲), 已知其作为用于使水稻免受唑吡啶磺隆(imazosulphuron)除草剂损害的安全剂,
- [0212] “苄草隆(cumyluron)”=“JC-940”(3-(2-氯苯基甲基)-1-(1-甲基-1-苯基乙基)

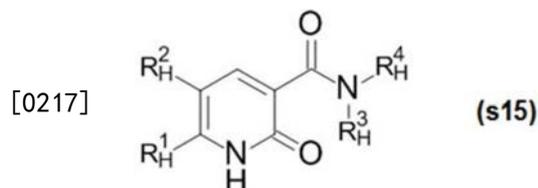
脲,参见JP-A-60087254),已知其作为用于使水稻免受某些除草剂损害的安全剂,

[0213] “苯草酮(methoxyphenone)”或“NK 049”(3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮),已知其作为用于使水稻免受某些除草剂损害安全剂,

[0214] 购自Kumiai的“CSB”(1-溴-4-(氯甲基磺酰基)苯),(CAS登记号54091-06-4),已知其在水稻中作为对抗某些除草剂损害的安全剂。

[0215] s15)式(S15)的化合物或其互变异构体

[0216] 如WO-A-2008/131861和WO-A-2008/131860中所记载,



[0218] 其中

[0219] R_n^1 为(C₁-C₆)-卤代烷基以及

[0220] R_n^2 为氢或卤素以及

[0221] R_n^3 、 R_n^4 彼此独立地为氢、(C₁-C₁₆)-烷基、(C₂-C₁₆)-烯基或(C₂C₁₆)-炔基,

[0222] 其中最后3个基团中每一个均为未取代的或被一个或多个选自以下的基团取代:卤素、羟基、氰基、(C₁-C₄)-烷氧基、(C₁-C₄)-卤代烷氧基、(C₁-C₄)-烷硫基、(C₁-C₄)-烷基氨基、二[(C₁-C₄)-烷基]氨基、[(C₁-C₄)-烷氧基]羰基、[(C₁-C₄)-卤代烷氧基]羰基、未取代或取代的(C₃-C₆)-环烷基、未取代或取代的苯基,以及未取代或取代的杂环基,

[0223] 或(C₃-C₆)-环烷基、(C₄-C₆)-环烯基、在环的一侧上稠合于4至6元饱和或不饱和碳环上的(C₃-C₆)-环烷基、或在环的一侧上稠合于4至6元饱和或不饱和碳环上的(C₄-C₆)-环烯基,

[0224] 其中最后4个基团中的每一个均为未被代或被一个或多个选自以下的基团取代:卤素、羟基、氰基、(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)卤代烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₁-C₄)卤代烷氧基、(C₁-C₄)烷硫基、(C₁-C₄)烷基氨基、二[(C₁-C₄)烷基]氨基、[(C₁-C₄)烷氧基]羰基、[(C₁-C₄)卤代烷氧基]羰基、未取代或取代的(C₃-C₆)环烷基、未取代或取代的苯基,以及未取代或取代的杂环基,

[0225] 或

[0226] R_n^3 为(C₁-C₄)-烷氧基、(C₂-C₄)-烯氧基、(C₂-C₆)-炔氧基或(C₂-C₄)-卤代烷氧基以及

[0227] R_n^4 为氢或(C₁-C₄)-烷基或

[0228] R_n^3 和 R_n^4 与直接键合的N原子一起为4至8元杂环,除了所述N原子之外,所述杂环还可包含其他杂环原子,优选至多两个选自N、O和S的其他杂环原子,并且所述杂环为未取代或被一个或多个选自以下的基团取代:卤素、氰基、硝基、(C₁-C₄)烷基、(C₁-C₄)卤代烷基、(C₁-C₄)烷氧基、(C₁-C₄)卤代烷氧基和(C₁-C₄)烷硫基。

[0229] s16)主要用作除草剂且对作物植物还具有安全剂作用的活性成分,

[0230] 例如

[0231] (2,4-二氯苯氧基)乙酸(2,4-D),

[0232] (4-氯苯氧基)乙酸,

- [0233] (R,S)-2-(4-氯-邻甲苯氧基)丙酸(氯丙酸),
- [0234] 4-(2,4-二氯苯氧基)丁酸(2,4-DB),
- [0235] (4-氯-邻甲苯氧基)乙酸(MCPA),
- [0236] 4-(4-氯-邻甲苯氧基)丁酸,
- [0237] 4-(4-氯苯氧基)丁酸,
- [0238] 3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸(麦草畏(dicamba)),
- [0239] 1-(乙氧基羰基)乙基3,6-二氯-2-甲氧基苯甲酸酯(乳酸二氯乙酯)。
- [0240] 优选的安全剂s)选自双苯噁唑酸乙酯、环丙磺酰胺、解毒啉(cloquintocet-mexyl)和吡唑解草酯。特别优选为吡唑解草酯和解毒啉。非常特别优选吡唑解草酯。
- [0241] 特别优选的活性除草成分a')选自氟噻草胺、苄草丹、二甲戊乐灵、吡氟草胺、苯草醚、赛克津、派罗克杀草砒、丙苯磺隆、噁酮磺隆甲酯、噁唑禾草灵、溴苯腈、氟氯吡啶酯、2,4-D、MCPA。
- [0242] 非常特别优选的活性除草成分a')为氟噻草胺、派罗克杀草砒、吡氟草胺。
- [0243] 还特别优选选自以下的一种或多种活性除草成分a')的混合物:氟噻草胺和烯草胺;氟噻草胺和苯草醚;氟噻草胺和赛克津;氟噻草胺和氟氯吡啶酯;苄草丹和吡氟草胺;苄草丹和苯草醚;苄草丹和赛克津;苄草丹和氟噻草胺;苄草丹和氟氯吡啶酯;二甲戊乐灵和吡氟草胺;二甲戊乐灵和苯草醚;二甲戊乐灵和赛克津;二甲戊乐灵和氟氯吡啶酯;赛克津和吡氟草胺;氟氯吡啶酯和吡氟草胺;氟噻草胺和吡氟草胺;赛克津和苯草醚,氟氯吡啶酯和苯草醚;派罗克杀草砒和吡氟草胺;苯草醚和吡氟草胺;派罗克杀草砒和苄草丹;派罗克杀草砒和苯草醚;派罗克杀草砒和赛克津;派罗克杀草砒和氟噻草胺;派罗克杀草砒和氟氯吡啶酯或者氟噻草胺和派罗克杀草砒和吡氟草胺(diflufenican);苯草醚和吡氟草胺和氟噻草胺;赛克津和吡氟草胺和氟噻草胺。
- [0244] 最优选地,所述混合物选自:氟噻草胺和吡氟草胺;氟噻草胺和派罗克杀草砒;苯草醚和吡氟草胺;赛克津和吡氟草胺;氟噻草胺和苯草醚;氟噻草胺和赛克津;氟噻草胺和派罗克杀草砒和吡氟草胺;苯草醚和吡氟草胺和氟噻草胺;赛克津和吡氟草胺和氟噻草胺。
- [0245] 所述活性除草成分a')及其混合物同样与选自双苯噁唑酸乙酯、环丙磺酰胺、解毒啉和吡唑解草酯的安全剂s)共同使用。
- [0246] 最优选地,包含a')和s)的混合物选自:氟噻草胺和吡氟草胺和吡唑解草酯;氟噻草胺和吡氟草胺和解毒啉;苯草醚和吡氟草胺和吡唑解草酯;派罗克杀草砒和吡唑解草酯。
- [0247] 合适的阴离子分散剂e1)(例如乳化剂、表面活性剂、润湿剂和分散剂)为例如磺酸盐、硫酸盐、磷酸盐、羧酸盐的碱金属盐、碱土金属盐或铵盐,以及它们的混合物,例如烷基磺酸盐或烷基磷酸盐和烷基芳基磺酸盐或烷基芳基磷酸盐、二苯基磺酸盐、d-烯烴磺酸盐、木质素磺酸盐、脂肪酸和油的磺酸盐、乙氧基化烷基酚的磺酸盐、烷氧基化芳基酚的磺酸盐、缩合萘的磺酸盐、十二烷基苯和十三烷基苯的磺酸盐、萘和烷基萘的磺酸盐、磺基琥珀酸盐或磺基琥珀酰胺酸盐。硫酸盐的实例为脂肪酸和油的硫酸盐、乙氧基化烷基酚的硫酸盐、醇的硫酸盐、乙氧基化醇的硫酸盐或脂肪酸酯的硫酸盐。磷酸盐的实例为磷酸酯。羧酸盐的实例为烷基羧酸盐和羧化醇乙氧基化物或烷基酚乙氧基化物。同样合适的是这组阴离子乳化剂:聚苯乙烯磺酸的碱金属盐、碱土金属盐和铵盐,聚乙烯基磺酸的盐、烷基萘磺酸

的盐、烷基萘磺酸-甲醛缩合产物的盐、萘磺酸的缩合产物的盐、苯酚磺酸和甲醛。实例为十二烷基苯磺酸钙,例如**Rhodocal**[®]70/B(Solvay)、Phenylsulfonat CA100(Clariant)或十二烷基苯磺酸异丙胺,例如**Atlox**[®]3300B(Croda)。

[0248] 其他典型代表包括Phenylsulfonat CA(十二烷基苯磺酸钙)、**Soprophor**[®]产品(任选三苯乙烯基苯酚乙氧基化物的酯化衍生物)、**Emulsogen**[®]3510(烷基化的E0/P0共聚物)、**Emulsogen**[®]EL 400(乙氧基化蓖麻油)、**Tween**[®]产品(脂肪酰化山梨醇乙氧基化物)、**Calsogen**[®]AR 100(十二烷基苯磺酸钙)。优选烷基化的芳族磺酸盐(如苯基磺酸钙和/或**Calsogen**[®]AR 100)与环氧乙烷和环氧丙烷的烷基化共聚物(如**Emulsogen**[®]3510)的组合物。特别优选十二烷基苯磺酸盐(如**Calsogen**[®]AR 100)与环氧乙烷和环氧丙烷的烷基化共聚物(如**Emulsogen**[®]3510)的组合物。

[0249] 其他的萘磺酸盐类的阴离子乳化剂e1)的实例为**Galoryl**[®]MT 800(二丁基萘磺酸钠)、**Morwet**[®]IP(二异丙基萘磺酸钠)和**Nekal**[®]BX(烷基萘磺酸盐)。来自萘磺酸盐与甲醛的缩合物的阴离子表面活性剂的实例是**Galoryl**[®]DT 201(与甲醛的萘磺酸羟基聚合物和甲基苯酚钠盐)、**Galoryl**[®]DT 250(苯酚磺酸盐和萘磺酸盐的缩合物)、**Reserve**[®]C(苯酚磺酸盐和萘磺酸盐的缩合物)或**Morwet**[®]D-425、**Tersperse**[®]2020。优选1,2-二丁基-取代的萘磺酸盐或1,2-二异丁基-取代的萘磺酸盐,例如产品如**Galoryl**[®]MT 800(CFPI-Nufarm)和**Nekal**[®]BX(BASF)。其他典型表面活性剂是**Soprophor**[®]3D33、**Soprophor**[®]4D384、**Soprophor**[®]BSU、**Soprophor**[®]CY/8(Solvay)和**Hoe**[®]S3474,以及**Sapogenat**[®]T形式的产品(Clariant),例如**Sapogenat**[®]T 100。

[0250] 有用的非离子分散剂e2),如乳化剂、润湿剂、表面活性剂和分散剂,包括存在于活性农用化学成分制剂中的标准表面活性物质。实例包括乙氧基化壬基酚、直链或支链醇与环氧乙烷和/或环氧丙烷的反应产物、环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物、端基封端和非端基封端的烷氧基化直链和支链的饱和与不饱和的醇(例如丁氧基聚乙二醇-聚丙二醇)、烷基酚与环氧乙烷和/或环氧丙烷的反应产物、环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物、聚乙二醇和聚丙二醇,以及脂肪酸酯、脂肪酸聚乙二醇醚酯、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、芳基硫酸盐、乙氧基化芳基烷基酚,例如每分子平均具有16个环氧乙烷单元的三苯乙烯基苯酚乙氧基化物、以及乙氧基化和丙氧基化芳基烷基酚、以及硫酸化和磷酸化的芳基烷基酚乙氧基化物或乙氧基化物和丙氧基化物。特别优选三苯乙烯基苯酚烷氧基化物和脂肪酸聚乙二醇醚酯。非常特别优选三苯乙烯基苯酚乙氧基化物、三苯乙烯基苯酚乙氧基丙氧基化物和蓖麻油聚乙二醇醚酯,在每种情况下单独或混合使用。添加剂是额外有用的,例如表面活性剂或脂肪酸酯,其有利于提高生物功效。合适的非离子乳化剂b2)是,例如,**Soprophor**[®]796/P、**Lucramul**[®]C030、**Lucramul**[®]HOT、**Lucramul**[®]PSI 100或**Synperonic**[®]T304。

[0251] 合适的非离子分散剂e2)同样可选自聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇、PVP与甲基

丙烯酸二甲基氨基乙酯的共聚物、丁基化的PVP、氯乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物,以及部分水解的乙酸乙烯酯、酚醛树脂、改性纤维素类型,例如 **Luviskol**[®] (聚乙烯吡咯烷酮)、**Mowiol**[®] (聚乙烯醇) 或改性纤维素。优选聚乙烯吡咯烷酮类型,特别优选低分子量的类型,如 **Luviskol**[®]K30 或 **Sokalan**[®]K30。

[0252] 来自环氧烷烃的二嵌段和三嵌段共聚物的其他有用的非离子乳化剂e2) 为,例如,基于环氧乙烷和环氧丙烷的化合物,平均分子量为200至10000且优选1000至4000g/mol,其中聚乙氧基化嵌段的质量比例在10至80%内变化,例如 **Synperonic**[®] PE系列 (Uniqema)、**Pluronic**[®] PE系列 (BASF)、**VOP**[®] 32 或 **Genapol**[®] PF系列 (Clariant)。

[0253] 在使用安全剂作为组分a') 的情况下,载体材料f) 用于SC中。

[0254] 合适的载体材料f) 选自吸收能力为至少200g邻苯二甲酸二丁酯每100g载体材料的高吸收性载体。

[0255] 优选的高吸收性载体f) 是二氧化硅,例如 **Sipernat**[®] 产品 (合成的高吸收性沉淀二氧化硅) 和气相二氧化硅 (**Aerosil**[®] 产品)。优选沉淀二氧化硅。

[0256] 本发明的胶囊悬浮浓缩剂对于施用存在于植物和/或其生境的活性农业化学成分具有极好的适应性。它们确保在相对长的时间内以相应的所需量释放活性组分。

[0257] 本发明的胶囊悬浮浓缩剂可在实践中以本身或在用水稀释后使用。通过常规方法进行施用,即例如通过倾倒或喷雾。

[0258] 本发明的胶囊悬浮浓缩剂的施用率可在相对宽的范围内变化。它由所讨论的活性农业化学成分和其在微胶囊制剂中的含量指导。

[0259] 本发明的胶囊悬浮浓缩剂的优选用途是作为谷物和油菜中的除草剂,最优选用于冬大麦中以及本文中的出苗前方法和出苗后方法中。因此优选在播种谷物后不久和在杂草和特别是杂草类禾草发芽之前或之后不久在秋季施用中使用。

[0260] 本发明的胶囊悬浮浓缩剂可以通过已知方法制备,例如作为各个组分的混合制剂,任选地与其他活性成分、添加剂和/或常规制剂助剂的混合制剂,然后以常规方式将其用水稀释或通过单独配制的或部分单独配制的单个组分与水共同稀释而作为桶混物施用。同样可能的是单独配制或部分分开配制的单个组分在不同时间(分开施用)的施用。还可以将单独组分或本发明的胶囊悬浮浓缩剂以多个部分施用(连续施用),例如通过出苗前施用,然后出苗后施用;或者通过早期出苗后施用,随后中期或晚期出苗后施用而进行。优选在各自的组合中联合或立即连续施用活性成分。

[0261] 因此,本发明进一步提供了一种防治植物作物中不想要的植物的方法,其特征在于将本发明的胶囊悬浮浓缩剂施用于植物上(例如有害植物,例如单子叶或双子叶杂草或不想要的作物植物)或植物生长的区域中。

[0262] 不想要的植物应理解为意指在不想要的地方生长的所有植物。这些可为例如有害植物(例如单子叶或双子叶杂草或不想要的作物植物)。

[0263] 单子叶杂草来自例如以下属:山羊草属 (*Aegilops*)、冰草属 (*Agropyron*)、剪股颖属 (*Agrostis*)、看麦娘属 (*Alopecurus*)、假剪股颖属 (*Apera*)、燕麦属 (*Avena*)、臂形草属 (*Brachiaria*)、雀麦属 (*Bromus*)、蒺藜草属 (*Cenchrus*)、鸭跖草属 (*Commelina*)、狗牙根属

(Cynodon)、莎草属(Cyperus)、龙爪茅属(Dactyloctenium)、马唐属(Digitaria)、稗属(Echinochloa)、荸荠属(Eleocharis)、蟋蟀草属(Eleusine)、画眉草属(Eragrostis)、野黍属(Eriochloa)、羊毛属(Festuca)、飘拂草属(Fimbristylis)、异蕊花属(Heteranthera)、白茅属(Imperata)、鸭嘴草属(Ischaemum)、千金子属(Leptochloa)、黑麦草属(Lolium)、雨久花属(Monochoria)、黍属(Panicum)、雀稗属(Paspalum)、**藜**草属(Phalaris)、梯牧草属(Phleum)、早熟禾属(Poa)、筒轴茅属(Rottboellia)、慈姑属(Sagittaria)、莞草属(Scirpus)、狗尾草属(Setaria)和高粱属(Sorghum)。

[0264] 双子叶杂草来自例如以下属:白麻属(Abutilon)、苋属(Amaranthus)、豚草属(Ambrosia)、单花葵属(Anoda)、春黄菊属(Anthemis)、蔷薇属(Aphanes)、艾属(Artemisia)、滨藜属(Atriplex)、雏菊属(Bellis)、鬼针草属(Bidens)、芥属(Capsella)、飞廉属(Carduus)、决明属(Cassia)、矢车菊属(Centaurea)、藜属(Chenopodium)、蓟属(Cirsium)、旋花属(Convolvulus)、曼陀罗属(Datura)、山蚂蝗属(Desmodium)、刺酸模属(Emex)、糖芥属(Erysimum)、大戟属(Euphorbia)、鼬瓣花属(Galeopsis)、牛膝菊属(Galinsoga)、拉拉藤属(Galium)、木槿属(Hibiscus)、番薯属(Ipomoea)、地肤属(Kochia)、野芝麻属(Lamium)、独行菜属(Lepidium)、母草属(Lindernia)、母菊属(Matricaria)、薄荷属(Mentha)、山靛属(Mercurialis)、粟米草属(Mullugo)、勿忘我属(Myosotis)、罂粟属(Papaver)、牵牛属(Pharbitis)、车前草属(Plantago)、蓼属(Polygonum)、马齿苋属(Portulaca)、毛茛属(Ranunculus)、萝卜属(Raphanus)、蔊菜属(Rorippa)、节节菜属(Rotala)、酸模属(Rumex)、猪毛菜属(Salsola)、千里光属(Senecio)、田菁属(Sesbania)、黄花稔属(Sida)、欧白芥属(Sinapis)、茄属(Solanum)、苦苣菜属(Sonchus)、尖瓣花属(Sphenoclea)、繁缕属(Stellaria)、蒲公英属(Taraxacum)、荇苣属(Thlaspi)、三叶草属(Trifolium)、荨麻属(Urtica)、婆婆纳属(Veronica)、堇菜属(Viola)和苍耳属(Xanthium)。

[0265] 优选地,本发明的胶囊悬浮浓缩剂用于防治大穗看麦娘(*Alopecurus myosuroides*)物种HUDS(或鼠尾看麦娘)的杂草。

[0266] 本发明还提供了本发明的胶囊悬浮浓缩剂用于防治不想要的植物生长的用途,优选用于有用植物的作物中。

[0267] 如果本发明的胶囊悬浮浓缩剂在发芽之前施用于土壤表面,则可以完全防止杂草幼苗的出苗或者杂草生长直到它们长至子叶阶段,但是然后它们停止生长并且最终在三到四周过去之后完全死亡。

[0268] 当本发明的胶囊悬浮浓缩剂在出苗后施用于植物的绿色部分时,生长同样在处理非常短的时间内快速停止,并且杂草植物保持在施用时的生长阶段,或者它们在一段时间后完全死亡,从而非常早地并以持续的方式消除对农作物有害的杂草的竞争。

[0269] 本发明的胶囊悬浮浓缩剂的显著特征为快速起效和除草作用的长持续时间。所述特性和优点在实际杂草防治中是有益的,以便使农作物远离不想要的竞争植物,从而确保和/或提高质量和数量方面的产量。考虑到所述性质,这些新的组合物显著地超过了本领域的技术水平。

[0270] 尽管本发明的胶囊悬浮浓缩剂对单子叶和双子叶杂草具有优异的除草活性,但对经济上重要的作物的作物植物(例如双子叶作物如大豆、棉花、油菜、甜菜,或禾本科作物如

小麦、大麦、黑麦、燕麦、粟/高粱、稻或玉米)仅有微不足道的损害(如果有的话)。由于这些原因,本发明的胶囊悬浮浓缩剂非常适于选择性防治农业上有用的植物或观赏植物中不想要的植物生长。

[0271] 此外,本发明的胶囊悬浮浓缩剂在作物植物中具有优异的生长调节特性。它们通过调节作用干预植物自身的新陈代谢,因此可用于防治植物成分的影响并促进采收,例如通过引发干燥和矮化生长进行。此外,它们还适用于一般防治和抑制不想要的营养生长而不杀死植物。对营养生长的抑制在许多单子叶和双子叶作物中起主要作用,因为这可以减少或完全防止倒伏。

[0272] 由于其除草和植物生长调节性质,本发明的胶囊悬浮浓缩剂还可用于防治已知或尚未开发的遗传修饰植物的作物中的有害植物。通常,转基因植物的特征在于特别有利的性质,例如对某些农药,特别是某些除草剂的抗性,对植物病害或植物病害病原体的抗性,例如某些昆虫或微生物如真菌、细菌或病毒。其他具体的性质涉及例如采收物的数量、品质、可储存性、组成和具体成分。例如,已知具有提高的淀粉含量或改变的淀粉品质的转基因植物,或在采收物中具有不同脂肪酸组成的转基因植物。

[0273] 优选本发明的胶囊悬浮浓缩剂在有用和观赏植物的经济上重要的转基因作物中的用途,例如禾本科作物如小麦、大麦、黑麦、燕麦、粟/高粱、稻、油菜和玉米。优选地,本发明的组合物可用作有用植物的作物中的除草剂,所述有用植物对除草剂的植物毒性作用具有抗性或已经通过基因工程对其产生抗性。特别优选用于小麦、大麦、黑麦和油菜,优选冬油菜。

[0274] 当本发明的胶囊悬浮浓缩剂用于转基因作物时,不仅发生在其他作物中观察到的对有害植物的作用,而且通常还具有特异于特定转基因作物中施用的作用,例如改变的或具体拓宽的可防治的杂草谱、可用于施用的施用率的改变、优选与转基因作物耐受的除草剂的良好相容性以及影响转基因作物植物的生长和产量。

[0275] 本发明还进一步提供了一种优选在作物植物如谷物(例如小麦、大麦、黑麦、燕麦、稻、玉米、粟/高粱),更优选在单子叶作物如谷物(例如小麦、大麦、黑麦、燕麦、其杂交种(例如黑小麦)、稻、玉米和粟/高粱)中防治不想要的植物生长的方法,其中将本发明的一种或多种胶囊悬浮浓缩剂施用于有害植物、植物部分、植物种子或该植物生长的区域(例如栽培区域)。优选地,本发明的胶囊悬浮浓缩剂在出苗前和出苗后施用。更优选出苗前。

[0276] 因此,本发明还提供了本发明的胶囊悬浮浓缩剂用于防治转基因作物植物中的有害植物的用途。

[0277] 本发明进一步优选提供本发明的胶囊悬浮浓缩剂用于处理其种子已用安全剂处理过的植物的用途。

[0278] 通过以下实施例说明本发明。

实施例

[0279] 使用的物质和缩写:

[0280] 以下实施例中使用的术语具有以下含义:

[0281] 吡唑解草酯(RS)-1-(2,4-二氯苯基)-5-甲基-2-吡唑啉-3,5-二甲酸二乙酯,(Bayer CropScience AG),熔点范围50-55°C

- [0282] 氟噻草胺4'-氟-N-异丙基-2-(5-三氟甲基-1,3,4-噻二唑-2-基氧基)乙酰苯胺 (Bayer CropScience AG)
- [0283] 吡氟草胺2',4'-二氟-2-(α,α,α -三氟-间-甲苯氧基)烟酰苯胺 (Bayer CropScience AG)
- [0284] 解毒啉(RS)-1-甲基己基(5-氯喹啉-8-基氧基)乙酸酯 (Syngenta), 熔点范围60-70°C
- [0285] 异恶草酮CPMI, CAS 81777-89-1, IUPAC 2-(2-氯苄基)-4,4-二甲基-1,2-噁唑烷-3-酮
- [0286] DCPMI 2-[(2,4-二氯苄基)甲基]-4,4'-二甲基-3-异噁唑烷酮 (CAS号81777-95-9 或IPUAC 2-(2,4-二氯苄基)-4,4-二甲基-1,2-噁唑烷-3-酮, 下文缩写为DCPMI)
- [0287] **Morwet**[®]D-425萘磺酸/甲醛缩合物, 钠盐 (Akzo Nobel)
- [0288] **Pluronic**[®]PE 10500环氧丙烷-环氧乙烷 (PO-EO) 嵌段聚合物 (BASF)
- [0289] 柠檬酸多元有机酸
- [0290] **Rhodopol**[®]G黄原胶衍生物 (Solvay)
- [0291] **Silcolapse**[®]426R, 411硅树脂消泡剂 (Solvay)
- [0292] 丙三醇防冻剂
- [0293] **Proxel**[®]GXL防腐剂 (抗微生物剂, Proxel)
- [0294] **Solvesso**[®]200ND矿物油, ExxonMobil, 不含萘
- [0295] **Desmodur**[®]44V20L聚合MDI, Covestro AG, 官能度2.7。
- [0296] **Desmodur**[®]T80二异氰酸酯, 官能度2.0, Covestro AG, 基于甲苯二异氰酸酯
- [0297] DETA二亚乙基三胺, Sigma-Aldrich
- [0298] HDA六亚甲基-1,6-二胺, BASF
- [0299] Kuraray **Poval**[®]26-88购自Kuraray的聚乙烯醇, 约88%水解的聚乙酸乙烯酯
- [0300] **Desmodur**[®]N3300基于HDI的改性三聚脂族多异氰酸酯, Covestro AG, 官能度3.3; 游离单体异氰酸酯<0.5%。
- [0301] **Rhodocal**[®]60BE离子乳化剂, Solvay, 十二烷基硫酸钙
- [0302] **Emulsogen**[®]EL 400非离子乳化剂, Croda, 蓖麻油, 含40个环氧乙烷单元。
- [0303] 制备实施例
- [0304] 实施例1 (本发明)
- [0305] 将15g DCPMI在50°C下溶解于32g **Solvesso**[®]200ND (对应于32%的溶解活性成分)。
- [0306] 将溶液添加至0.8g **Desmodur**[®]T80、0.64g **Desmodur**[®]44V20L、0.51g Kuraray **Poval**[®]26-88以及0.2g **Silcolapse**[®]426R和0.18g **Kathon**[®]CG/ICP于50g水中的混合物中。将混合物在15000rpm下用分散器分散10分钟。将所得的反应混合物在一个小时内加热至最高达70°C, 并在轻微搅拌下在70°C下再保持4小时。随后冷却至室温之后, 加入

0.58g 30%氨水溶液。将混合物用0.2g **Rhodopol®G**增稠。由此,获得DCPMI含量为150g/1以及粒度为8.3 μ m (d90)的微胶囊制剂。

[0307] 实施例2(本发明)

[0308] 将15g DCPMI在50℃下溶解于32g **Solvesso®** 200ND (对应于32%的溶解活性成分)。

[0309] 将溶液添加至0.8g **Desmodur®** T80、0.64g **Desmodur®** 44V20L、0.51g Kuraray **Poval®** 26-88以及0.2g **Silcolapse®** 426R和0.18g **Kathon®** CG/ICP于50g水中的混合物中。将混合物在10000rpm下用分散器(转子-定子系统)分散10分钟。将所得的反应混合物在一个小时内加热至最高达70℃,并在轻微搅拌下在70℃下再保持4小时。随后冷却至室温之后,加入0.58g 30%氨水溶液。将混合物用0.2g **Rhodopol®G**增稠。由此,获得DCPMI含量为150g/1以及粒度为15.3 μ m (d90)的微胶囊制剂。

[0310] 实施例3(本发明)

[0311] 将15g DCPMI在50℃下溶解于32g **Solvesso®** 200ND (对应于32%的溶解活性成分)。

[0312] 将溶液添加至1.4g **Desmodur®** T80、1.09g **Desmodur®** 44V20L、0.51g Kuraray **Poval®** 26-88以及0.2g **Silcolapse®** 426R和0.18g **Kathon®** CG/ICP于50g水中的混合物中。将混合物在15000rpm下用分散器分散10分钟。将所得的反应混合物在一个小时内加热至最高达70℃,并在轻微搅拌下在70℃下再保持4小时。随后冷却至室温之后,加入0.58g 30%氨水溶液。将混合物用0.2g **Rhodopol®G**增稠。由此,获得DCPMI含量为150g/1以及粒度为8.3 μ m (d90)的微胶囊制剂。

[0313] 实施例4(本发明)

[0314] 将15g DCPMI在50℃下溶解于32g **Solvesso®** 200ND (对应于32%的溶解活性成分)。

[0315] 将溶液添加至0.6g **Desmodur®** T80、0.48g **Desmodur®** 44V20L、0.51g Kuraray **Poval®** 26-88以及0.2g **Silcolapse®** 426R和0.18g **Kathon®** CG/ICP于50g水中的混合物中。将混合物在15000rpm下用分散器分散10分钟。然后,加入0.36g二亚乙基三胺。将所得的反应混合物在一个小时内加热至最高达70℃,并在轻微搅拌下在70℃下再保持4小时。随后冷却至室温之后,加入0.58g 30%氨水溶液。将混合物用0.2g **Rhodopol®G**增稠。由此,获得DCPMI含量为150g/1以及粒度为6.6 μ m (d90)的微胶囊制剂。

[0316] 实施例5(本发明)

[0317] 将15g DCPMI在50℃下溶解于32g **Solvesso®** 200ND (对应于32%的溶解活性成分)。

[0318] 将溶液添加至0.9g **Desmodur®** 44V20L、0.51g Kuraray **Poval®** 26-88以及0.2g **Silcolapse®** 426R和0.18g **Kathon®** CG/ICP于50g水中的混合物中。将混合物在15000rpm下用分散器分散10分钟。然后,加入0.54g溶于水的六亚甲基-1,6-二胺(作为40重量%的溶

液)。将所得的反应混合物在一个小时内加热至最高达70℃,并在轻微搅拌下在70℃下再保持4小时。随后冷却至室温之后,加入0.58g 30%氨水溶液。将混合物用0.2g **Rhodopol®**G增稠。由此,获得DCPMI含量为150g/1以及粒度为7.9μm (d90)的微胶囊制剂。

[0319] 实施例6(本发明)

[0320] 将15g DCPMI在50℃下溶解于32g **Solvesso®**200ND(对应于32%的溶解活性成分)。

[0321] 将溶液添加至1.22g **Desmodur®**N3300g、0.51g Kuraray **Poval®**26-88以及0.2g **Silcolapse®**426R和0.18g **Kathon®**CG/ICP于50g水中的混合物中。将混合物在15000rpm下用分散器分散10分钟。然后,加入0.44g 50重量%二亚乙基三胺的水溶液。将所得的反应混合物在一个小时内加热至最高达70℃,并在轻微搅拌下在70℃下再保持4小时。随后冷却至室温之后,加入0.58g 30%氨水溶液。将混合物用0.2g **Rhodopol®**G增稠。由此,获得DCPMI含量为150g/1以及粒度为5.4μm (d90)的微胶囊制剂。

[0322] 比较实施例1(类似于WO 96/14743,表1,实施例c)

[0323] 140g异恶草酮在50℃下溶解于30g **Solvesso®**200ND(对应于82%的溶解活性成分)。

[0324] 将溶液添加至30g **Desmodur®**44V20L、4g Kuraray **Poval®**26-88、430g水以及1.8g **Silcolapse®**426R和0.18g **Kathon®**CG/ICP的混合物中。将混合物在10000rpm下用分散器分散10分钟。随后,加入19g六亚甲基-1,6-二胺。将所得的反应混合物在一个小时内加热至最高达70℃,并在轻微搅拌下在70℃下再保持4小时。随后冷却至室温之后,加入0.58g 30%氨水溶液。将混合物用0.2g **Rhodopol®**G增稠。因此,获得异恶草酮含量为200g/1以及粒度为15.3μm (d90)的微胶囊制剂。

[0325] 活性成分与异氰酸酯的比例为4.6:1。

[0326] 活性成分与溶剂的比例为4.6:1。

[0327] 异氰酸酯与氨基交联剂的比例为1.58:1。

[0328] 比较实施例2a(使用DCPMI,类似于WO 96/14743,表1,实施例c)

[0329] DCPMI比异恶草酮更难溶。不可能进行分批混合。

[0330] 比较实施例2b(使用DCPMI,比较实施例1的变型,其中DCPMI溶解于**Solvesso®**200ND中)

[0331] 遵循比较实施例1的方法,除了将15g DCPMI在50℃下溶解于32g **Solvesso®**200ND(对应于32%的溶解活性成分)。

[0332] 活性成分与异氰酸酯的比例为4.6:1。

[0333] 活性成分与溶剂的比例为1:2。

[0334] 异氰酸酯与氨基交联剂的比例为1.58:1。

[0335] 使用比本发明的制剂中更多的聚氨酯/脲。

[0336] 比较实施例3(类似于WO 2015/127259,实施例9a)

[0337] 类似于实施例9a,制备胶囊悬浮液。

- [0338] 活性成分与异氰酸酯的比例为16.8:1。
- [0339] 活性成分与溶剂的比例为5.6:1。相对于溶剂,存在85%活性成分。
- [0340] 异氰酸酯与氨基交联剂的比例为1:1。
- [0341] 胶囊中的活性成分在室温下部分结晶出来。一些胶囊破裂。发现与W0 2015/127259实施例9A中相同的高筛余物。由于产物阻塞注射器并且不能稳定储存,因此不可能进一步使用该产物,但可确定其挥发性。
- [0342] 比较实施例4 (类似于W0 2015/127259,实施例9b)
- [0343] 类似于实施例9b,制备胶囊悬浮液。
- [0344] 活性成分与异氰酸酯的比例为18.2:1。
- [0345] 活性成分与溶剂的比例为6:1。相对于溶剂,存在85%活性成分。
- [0346] 异氰酸酯与氨基交联剂的比例为1:1。
- [0347] 胶囊中的活性成分在室温下部分结晶出来。一些胶囊破裂。发现与W0 2015/127259实施例9A中相同的高筛余物。由于产物阻塞注射器并且不能稳定储存,因此不可能进一步使用该产物,但可确定其挥发性。
- [0348] 比较实施例5 (类似于W0 2015/127259,实施例9c)
- [0349] 类似于实施例9c,制备胶囊悬浮液。
- [0350] 活性成分与异氰酸酯的比例为12:1。
- [0351] 活性成分与溶剂的比例为1.44:1。相对于溶剂,存在60%活性成分。
- [0352] 异氰酸酯与氨基交联剂的比例为1:1。
- [0353] 胶囊中的活性成分在室温下部分结晶出来。一些胶囊破裂。发现与W0 2015/127259实施例9A中相同的高筛余物。由于产物阻塞注射器并且不能稳定储存,因此不可能进一步使用该产物,但可确定其挥发性。
- [0354] 在室温下,活性成分在Solvesso 200ND中的溶解度测定为35重量%。在更高的浓度下,活性成分在胶囊中结晶出来。
- [0355] 制备悬浮浓缩剂(SC):
- [0356] 首先,先在室温下加入水。然后在搅拌的同时,加入c、e1、e2和活性成分a和a')。在a')吡唑解草酯的情况下,将其在65°C温热下加入并将混合物搅拌2至24小时直至形成晶体。然后例如通过珠磨机进行湿法研磨。最后,加入有机增稠剂(组分c)。
- [0357] 制备有机乳液浓缩剂(EC):
- [0358] 将活性成分在30°C下与溶剂和乳化剂一起搅拌。
- [0359] 表1:制备的制剂(数字按重量百分比计,重量%)

| 组分 | | 实施例 No. | | | | | | |
|------------------------------|-----------------------------------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|
| | | 7 SC | 8 EC | 9 SC | 10 SC | 11 SC | 12 SC | 13 SC |
| s | 吡唑解草酯 | | | 30 | | | 10 | |
| s | 解毒唑 | | | | | 30 | | 10 |
| a | DCPMI | 40 | 10 | | | | | |
| a' | 吡氟草胺 | | | | 20 | | 15 | 15 |
| a' | 氟噻草胺 | | | | 40 | | 30 | 30 |
| e1 | Rhodocal [®] 60BE | | 4 | | | | | |
| e2 | Emulsogen [®] EL 400 | | 4 | | | | | |
| e1 | Morwet [®] D-425 | 1.0 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| e2 | Pluronic [®] PE 10500 | 5 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| c | 柠檬酸 | 0.1 | | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| f | Aerosil [®] 200 | 0.5 | | 0.5 | | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| c | Rhodopol [®] 23 | 0.2 | | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| c | Silcolapse [®] 411 | 0.5 | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| c | 丙三醇 | 5 | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| c | Proxel [®] GXL | 0.18 | | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.18 |
| 水 | | 52.48 | | 42.48 | 71.98 | 42.48 | 67.48 | 67.48 |
| Solvesso [®] 200 ND | | | 82 | | | | | |
| 总计: | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

[0361] 制备本发明的ZC制剂:

[0362] 将相应的SC制剂与本发明的CS制剂混合:

[0363] 实施例14:

[0364] 将0.121实施例10(相当于48g氟噻草胺和24g吡氟草胺)与0.51实施例1(相当于80g包封的DCPMI)和0.11(相当于40g吡唑解草酯)共同搅拌。

[0365] 实施例15:

[0366] 将0.121实施例10(相当于48g氟噻草胺和24g吡氟草胺)与0.251实施例1(相当于40g包封的DCPMI)以及0.11实施例7(相当于40g未包封的DCPMI)和0.11(相当于40g吡唑解草酯)共同搅拌。

[0367] 测定活性成分的相对挥发度

[0368] 将喷雾液(0.5g活性成分/l)在22°C和60%相对空气湿度下在1.6m/s的恒定气流下放置在三个Teflon膜上,在每种情况下放置在实验室通风橱中顶部开口的玻璃盒中。在0、24和72小时后在干燥之后,通过HPLC测定Teflon膜上的残余物。挥发度基于0h值计。

[0369] 表1:挥发度的测定

[0370] 活性成分的量是DCPMI的含量,以重量%计。

| 实施例 | 24 h 后以%计的相对挥发度 | 72 h 后以%计的相对挥发度 |
|-------------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 88 | 85 |
| 8 | 1 | 0 |
| 3 | 90 | 90 |
| 4 | 100 | 100 |
| 7 | 3 | 0 |
| 比较实施例 2b, 3, 4, 5 | 100 | 100 |

[0372] 结果表明,包封可以明显降低挥发度。

[0373] 通过苹果表皮穿透测定生物利用度

[0374] 在每种情况下将喷雾液(0.5g活性成分/1)施用于三个苹果表皮上。测量表皮中活性成分的含量,其在0、24和72小时后在干燥之后通过HPLC测定。

[0375] 表2:DCPMI对苹果表皮的穿透,重量%

| 实施例 | 以%计的 24 h 的表皮穿透 |
|-------------------|-----------------|
| 1 | 25 |
| 8 | 30 |
| 3 | 37 |
| 4 | 20 |
| 7 | 40 |
| 比较实施例 2b, 3, 4, 5 | < 5% |

[0378] 本发明实施例的生物利用度处于非常高的水平。比较实施例2示出太低的生物利用度。

[0379] 含水分散体的除草作用的田间结果

[0380] 方法:标准秋季田间施用为200l/ha喷雾液,剂量为每公顷60g吡氟草胺、120g氟噻草胺、200g DCPMI和100g吡唑解草酯。评估了对鼠尾看麦娘(*Alopecurus myosuroides*; ALOMY)的除草作用,对作物植物冬大麦和冬小麦的植物毒性以及对邻近作物(树木种植、甜菜、西兰花)的损害。在0-100%的范围内,通过与未处理的对照组比较进行视觉评估:0% = 与未处理的对照组相比没有明显的效果;100% = 与未处理的对照组相比具有完全的效果。

[0381] 表3:田间结果

[0382]

| 实施例 | 对于 ALOMY 的 除草活性 | 对以下作物的植物毒性 | | 对邻近作物的损害 |
|-------------------|-----------------------|------------|-----|----------|
| | | 冬大麦 | 冬小麦 | |
| 上述剂量的实施 例 14 | 95% | 5% | 4% | 可接受 |
| 上述剂量的实施 例 15 | 95% | 5% | 4% | 仍刚好可接受 |
| 上述剂量的实施 例 10 | 55% | 6% | 5% | 可接受 |
| 上述剂量的实施 例 1-6 | 20% | 2% | 2% | 可接受 |
| 上述剂量的比较 实施例 7 | 30% | 15% | 15% | 不可接受 |
| 上述剂量的比较 实施例 2b | 5% | 1% | 1% | 可接受 |

[0383] 具有活性除草成分的本发明的制剂示出更高的除草作用,对作物植物的损害(对作物植物冬大麦和冬小麦的植物毒性)更小,对邻近作物的损害小得多。在这方面,实施例15仍刚好可接受。更高量的游离活性成分(实施例7)导致对邻近作物的不可接受的损害。在包封(比较实施例2b)的情况下,胶囊壁太厚不具有可接受的作用。