



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102159069 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 200980122660. 4

A01N 57/20(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 06. 09

A01N 59/06(2006. 01)

A01P 13/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

0811079. 3 2008. 06. 17 GB

(56) 对比文件

GB 1262123 A , 1972. 02. 02, 说明书第 6 页实施例 1.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 12. 17

GB 2095114 A , 1982. 09. 29, 说明书第 2 页第 20-24 行, 第 4 页第 22-49 行 .

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/004135 2009. 06. 09

JP 昭 53-121932 A , 1978. 10. 24, 全文 .

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/003499 EN 2010. 01. 14

丁振华 . “中生菌素缓释颗粒研制及控释机理研究”. 《中国优秀硕士学位论文全文数据库》. 2003, 第 9 页, 第 22-24 页, 第 28 页, 第 39 页, 第 32 页 .

(73) 专利权人 先正达参股股份有限公司

地址 瑞士巴塞尔

审查员 苏聃

(72) 发明人 富冈淳志 杉山稔 Y·须田

K·角仓

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李华英

(51) Int. Cl.

A01N 25/08(2006. 01)

A01N 37/42(2006. 01)

A01N 41/10(2006. 01)

A01N 43/90(2006. 01)

A01N 47/36(2006. 01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

农业化学配制剂

(57) 摘要

本发明涉及经改善的除草配制剂。更特别地，本发明涉及固体除草剂配制剂包含：(a) 具有 2 至 7 的 pKa 的农业化学品；(b) 可溶于水的铝盐；硅酸盐矿物。本发明还提供在处所尤其是稻田中用所述配制剂防治不希望植物的方法。

1. 一种固体农业化学配制剂, 包含:
 - (a) 硝磺草酮;
 - (b) 1%至 20% w/w 可溶于水的铝盐, 其中所述可溶于水的铝盐选自硫酸铝, 碱式氯化铝, 氯化铝, 硝酸铝, 铝酸钠和硫酸铝铵;
 - (c) 硅酸盐矿物。
2. 根据权利要求 1 的固体农业化学配制剂, 其中所述可溶于水的铝盐是硫酸铝或碱式氯化铝。
3. 根据权利要求 1 的固体农业化学配制剂, 其中所述硅酸盐矿物选自斑脱土, 蒙脱石, 沸石, 海泡石, 叶腊石, 高岭石, 滑石和水滑石。
4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的固体农业化学配制剂, 其还包含额外的农药成分。
5. 根据权利要求 1 至 3 中任一项的固体农业化学配制剂, 其中所述固体农业化学配制剂是颗粒剂。
6. 在处所防治不希望的植物的方法, 其包括向所述处所施用防治量的根据权利要求 1 的固体农业化学配制剂。
7. 根据权利要求 6 的方法, 其中所述处所是稻田。
8. 根据权利要求 7 的方法, 其中所述农业化学配制剂在播种之前或在播种之后不久施用。
9. 根据权利要求 7 的方法, 其中所述农业化学配制剂在播种之前施用。
10. 根据权利要求 7 的方法, 其中所述农业化学配制剂在播种之后但是在稻作物出苗之前施用。
11. 根据权利要求 7 的方法, 其中硝磺草酮以 0.5g 活性成分 / 公顷至 500g 活性成分 / 公顷的用量施用。
12. 根据权利要求 7 的方法, 其中所述农业化学配制剂在插秧之前或在插秧之后施用。

农业化学配制剂

[0001] 本发明涉及经改善的农业化学配制剂。更特别地,本发明涉及固体的控制释放农业化学配制剂。在优选的实施方式中农业化学配制剂是除草配制剂,更优选包含对-羟基苯基丙酮酸加双氧酶(HPPD)抑制剂的那种。本发明还涉及在处所用所述配制剂防治不希望的植物的方法。

[0002] 保护作物免于杂草和抑制作物生长的其它植物侵扰是农业中一再发生的问题。为了帮助克服这些问题,合成化学领域的研究者已经制备了有效防治这种不希望生长的各式各样的化学品和化学配制剂。许多类型的化学除草剂已公开于文献中并且大量已商用。商业除草剂和仍在研发中的那些描述于 The Pesticide Manual,第12版,由 British Crop Protection Council 于 2000 出版。

[0003] 许多除草剂也损害栽培作物。因此,在生长中的作物中防治杂草需要使用所谓的‘选择性’除草剂,选择它来杀灭杂草同时不伤害作物。在实践中,几乎没有除草剂是完全选择性的,以致它们在特别的施用率下杀灭全部杂草而不损伤作物。大多数选择性除草剂的使用实际上是在施用充足除草剂以可接受地防治大多数杂草与仅造成最低作物损害之间进行平衡。

[0004] 一种已知选择性除草剂是硝磺草酮,也即 2-(4-甲磺酰基-2-硝基苯甲酰基)环己烷-1,3-二酮,是一种 HPPD 抑制剂。硝磺草酮通常配制为固体硝磺草酮在水中的浓缩悬浮液进行销售。该浓缩物一般地含有 100 至 500g/l 硝磺草酮。然后,该浓缩物在施用之前不久由最终用户稀释从而获得最终的即用组合物,其一般地包含 1 至 10g/l 硝磺草酮。

[0005] 然而,对于某些施用,优选固体除草配制剂。例如,固体配制剂-特别是颗粒剂-对于稻田施用可以是特别有用的,其中最终用户能够将含有颗粒剂的除草剂直接施用至稻田水,此时除草剂随后自颗粒剂释放出来以便提供必需的杂草防治。

[0006] 包含硝磺草酮的固体配制剂和它们在草坪中防治杂草的用途已有报告-参见 W02007/011847。另外,用 HPPD 抑制剂在稻田中生长的稻中防治杂草也已知晓-参见例如 W091/05470 和 W02006/105873。然而,与 HPPD 抑制剂的颗粒配制剂(尤其是在稻中防治杂草,特别是当其生长于稻田环境时)有关的一个问题是控制活性成分由颗粒剂的释放以带来最佳的杂草防治是很难实现的。对于已报告的颗粒配制剂来说,HPPD 抑制剂由配制剂的释放太快,这因而引起比期望低得多的除草效力。因此始终需要提供这样的活性成分,其提供固体配制剂的较慢释放。

[0007] 从而根据本发明提供经改善的固体农业化学配制剂,包含:

[0008] (a) 具有 2 至 7 的 pKa 的农业化学品;

[0009] (b) 可溶于水的铝盐;和

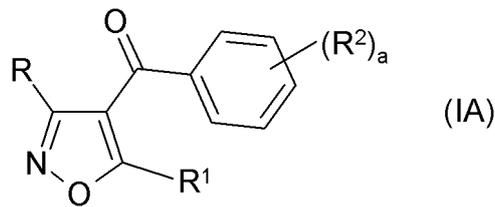
[0010] (c) 硅酸盐矿物。

[0011] 术语农业化学品包括例如杀虫剂,杀真菌剂(例如咯嗪酮),除草剂和植物生长调节剂(例如抗倒酯)。应理解具有 2 至 7 的 pKa 的许多农业化学品具有用于本发明的控制释放配制剂的潜在用途。在特别优选的实施方式中,农业化学品是除草剂-更优选选自 HPPD 抑制剂,草甘膦(包括其盐,尤其是钾盐)和磺酰脲除草剂(特别是苄嘧磺隆-甲酯)。

[0012] 在本发明的优选实施方式中,除草剂是 HPPD 抑制剂,选自异噁唑,三酮,吡唑,双环磺草酮和 ketospiradox。

[0013] 在优选实施方式中,异噁唑是式 (IA) 化合物

[0014]



[0015] 其中：

[0016] R 是氢或 $-CO_2R^3$ ；

[0017] R^1 是 C_{1-4} 烷基或 C_{3-6} 环烷基,任选由 C_{1-6} 烷基取代；

[0018] R^2 独立选自卤素,硝基,氰基,氨基, C_{1-4} 烷基, C_{1-4} 卤代烷基, C_{1-6} 烷氧基, C_{1-6} 烷氧基- C_{1-6} 烷基, C_{1-6} 烷氧基- C_{2-6} 烷氧基, C_{1-6} 烷氧基- C_{2-6} -烷氧基- C_{1-6} 烷基, C_{1-4} 卤代烷氧基, C_{1-4} 卤代烷氧基- C_{1-4} 烷基, $-(CR^4R^5)_cS(O)_bR^6$, $-S(O)_bR^6$, $-OSO_2R^6$ 和 $-N(R^7)SO_2R^6$ ；

[0019] R^3 是 C_{1-4} 烷基；

[0020] R^4 和 R^5 独立地是氢或 C_{1-4} 烷基；

[0021] R^6 是 C_{1-4} 烷基；

[0022] R^7 是氢或 C_{1-6} 烷基；

[0023] a 是 1、2 或 3；

[0024] b 是 0、1 或 2；和

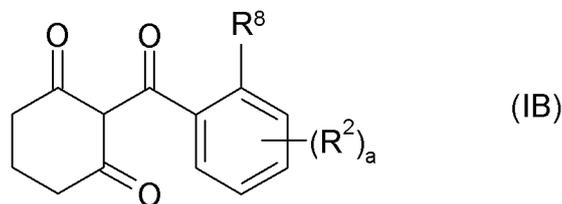
[0025] c 是 1 或 2 (其中 c 是 2,基团 (CR^4R^5) 可以相同或不同)。

[0026] 在优选的实施方式中 R 是氢; R^1 是环丙基; R^2 是卤素 (优选氯),或 C_{1-4} 卤代烷基 (优选三氟甲基);而 a 是 2。

[0027] 特别优选的式 (IA) 的化合物包括 5-环丙基-4-(2-甲磺酰基-4-三氟甲基)苯甲酰基异噁唑 (异噁唑草酮) 和 4-(2-氯-4-甲磺酰基)苯甲酰基-5-环丙基异噁唑 (异噁氯草酮),特别是异噁唑草酮。

[0028] 在优选的实施方式中,三酮是式 (IB) 的 2-苯甲酰基-1,3-环己烷二酮,

[0029]



[0030] 其中：

[0031] R^8 选自卤素,硝基, C_{1-4} 烷基, C_{1-4} 卤代烷基, C_{1-6} 烷氧基, C_{1-6} 烷氧基- C_{1-6} 烷基, C_{1-6} 烷氧基- C_{2-6} 烷氧基, C_{1-6} 烷氧基- C_{2-6} -烷氧基- C_{1-6} 烷基, C_{1-4} 卤代烷氧基和 C_{1-4} 卤代烷氧基- C_{1-4} 烷基。

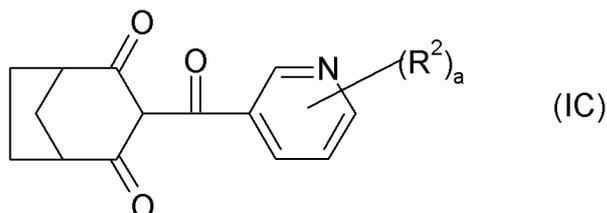
[0032] 优选 R^8 是氯或硝基。

[0033] 在式 (IB) 的化合物中 R^2 优选选自 $-SO_2CH_3$, CF_3 和 2,2,2 三氟乙氧基甲基。

[0034] 优选的式 (IB) 的化合物是 2-(2'-硝基-4'-甲基磺酰基苯甲酰基)-1,3-环己烷二酮(硝磺草酮), 2-(2'-硝基-4'-甲基磺酰基氧基苯甲酰基)-1,3-环己烷二酮, 2-(2'-氯-4'-甲基磺酰基苯甲酰基)-1,3-环己烷二酮(磺草酮), 2-[2-氯-4-(甲磺酰基)-3-[2,2,2-三氟乙氧基]甲基]苯甲酰基]-1,3-环己烷二酮(tembotrione), 4,4-二甲基-2-(4-甲磺酰基-2-硝基苯甲酰基)-1,3-环己烷二酮, 2-(2-氯-3-乙氧基-4-甲磺酰基苯甲酰基)-5-甲基-1,3-环己烷二酮和 2-(2-氯-3-乙氧基-4-乙磺酰基苯甲酰基)-5-甲基-1,3-环己烷二酮

[0035] 三酮还可以是式 (IC)

[0036]

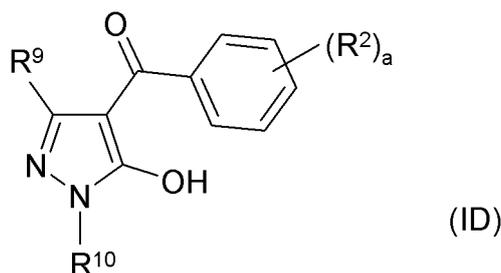


[0037] 在式 (IC) 的化合物中 R^2 优选选自 $-SO_2CH_3$, CF_3 和甲氧基乙氧基甲基。

[0038] 在特别优选的实施方式中式 (IC) 三酮是 4-羟基-3-[2-(2-甲氧基乙氧基甲基)-6-三氟甲基吡啶-3-羰基]-二环[3.2.1]辛-3-烯-2-酮)。

[0039] 适宜地, 吡唑是式 (ID) 化合物

[0040]



[0041] 其中：

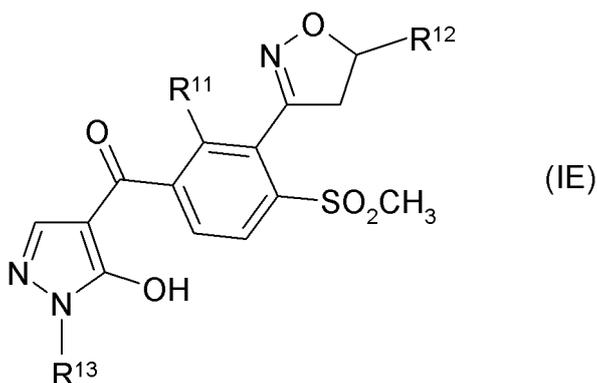
[0042] R^9 和 R^{10} 各自独立选自氢, 卤代和 C_{1-4} 烷基；

[0043] 在式 (ID) 的化合物中 R^2 优选选自甲基, $-SO_2CH_3$ 和 CF_3 。

[0044] 在特别优选的实施方式中式 (ID) 吡唑是 5-羟基-1,3-二甲基-1H-吡唑-4-基 [2-(甲磺酰基)-4-(三氟甲基)苯基] 甲酮 (pyrasulfotole)。

[0045] 吡唑的其它实例是式 (IE) 化合物

[0046]



[0047] 其中：

[0048] R^{11} 是 C_{1-2} 烷基或氯；

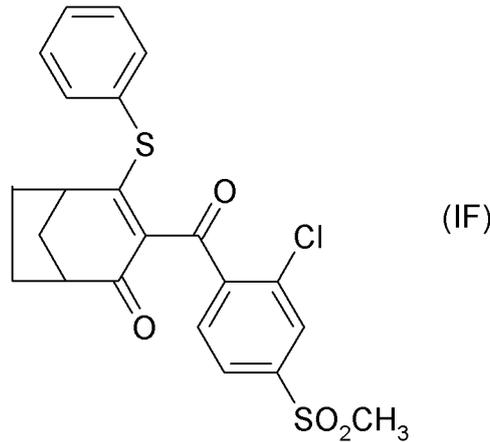
[0049] R^{12} 是氢或 C_{1-4} 烷基；和

[0050] R^{13} 是 C_{1-4} 烷基。

[0051] 在优选的实施方式中式 (IE) 的吡唑化合物是 [3-(4,5-二氢-3-异噁唑基)-2-甲基-4-(甲磺酰基)苯基] (5-羟基-1-甲基-1H-吡唑-4-基) 甲酮 (苯唑草酮 (topramesone))。

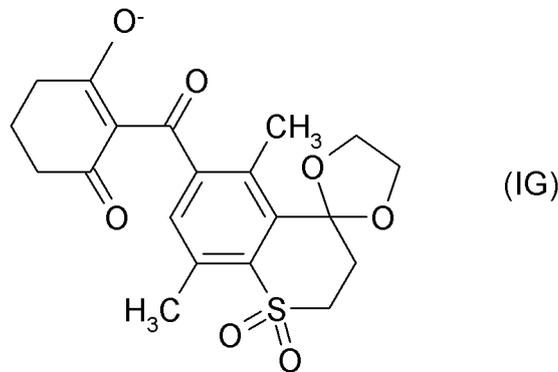
[0052] 双环磺草酮是式 (IF) 化合物

[0053]



[0054] Ketospiradox 是式 (IG) 化合物

[0055]



[0056] 在本发明优选的实施方式中 HPPD-抑制性除草剂选自硝磺草酮, 磺草酮, tembotrione, 4-羟基-3-[2-(2-甲氧基乙氧基甲基)-6-三氟甲基吡啶-3-羰基]-二环[3.2.1]辛-3-烯-2-酮), 异噁唑草酮和 pyrasulfotole。特别优选其中 HPPD-抑制性除草剂是硝磺草酮。

[0057] 应理解前文提及 HPPD 抑制剂之处也包括, 例如其互变异构体和农业上可接受的盐。农业上可接受的盐的实例包括碱金属盐比如钠或钾盐, 碱土金属盐比如镁或钙盐, 胺盐比如单甲基胺, 二甲胺, 三乙胺, 铵盐或二甲基铵盐。除草剂还可以以金属螯合物形式提供。可以用于形成金属螯合物的金属离子包括二-和三价过渡金属离子, 比如 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 。

[0058] 可溶于水的铝盐的实例包括, 例如硫酸铝, 氯化铝, 硅酸铝, 氯化铝, 硝酸铝, 铝

酸钠和硫酸铝铵。硫酸铝和碱式氯化铝是特别优选的。

[0059] 术语“硅酸盐矿物”是指具有吸附特性或能够进行离子交换的基于硅酸盐的无机物,例如斑脱土,蒙脱石,沸石,海泡石,叶腊石,高岭石,滑石和水滑石。斑脱土和蒙脱石是特别优选的。

[0060] 适宜地,本发明配制剂中 HPPD 抑制剂:硅酸盐矿物的重量比为 1% : 5% 至 1% : 95% w/w,优选 1% : 10% 至 1% : 70% w/w,更优选 1% : 10% 至 1% : 60% w/w。

[0061] 适宜地,配制剂包含 0.1% 至 10% w/w 的 HPPD 抑制剂。

[0062] 适宜地,本发明配制剂包含 1% 至 20% w/w,优选 2% 至 10% w/w 的可溶于水的铝盐。

[0063] 适宜地,配制剂包含 5% 至 95% w/w,优选 10% 至 70% w/w 的硅酸盐矿物。全部百分比都是与整个固体配制剂的比例。

[0064] 在方法的又一实施方式中,除草配制剂还可以包含一种或多种额外的活性成分或可以与其组合施用。上述额外的活性成分包括除草剂,杀真菌剂,杀虫剂等。除草剂的实例包括,但不限于,苄嘧磺隆甲酯, CNP, 萘丙胺, 甲羧除草醚, 稗草丹, 溴丁酰草胺, 苯噻酰草胺, 杀草隆, 唑吡啶磺隆, 吡啶磺隆乙酯, 西草净, 扑草净, 异戊乙净, 氯硝醚 (Chlomethoxynil), 噁草酮, 吡啶特, 苄草唑, 氯甲酰草胺, 吡草酮, 噻吩草胺, 噁嗪草酮, 环戊噁草酮, 唑草胺, 四唑啶磺隆, 啉草醚甲酯, 四唑酰草胺, 双草醚钠盐, 丙草胺, 异丙甲草胺, 氨氟乐灵, 戊草丹, 苄草丹, 三氯吡氧乙酸, 吡氟禾草灵, 坪草丹 (Obencarb), 禾草敌, 二甲酚草胺 (Dimetnamide), 壬酸, 茅草枯, 哌草磷, 抑草磷, 草甘膦, 烯禾啶, 烯草酮, 精异丙甲草胺, 环庚草醚, TH-547z :1-(2-氯-6-正-丙基咪唑并[1,2-b]吡嗪(pyridadin)-3-基磺酰基)-3-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)脲, NC-620 :3-氯-4-(5,6-二氢-5-甲基-1,4,2-二噁嗪(dioxadin)-3-基)-N-[[[(4,6-二甲氧基-2-嘧啶基)氨基]羰基]-1-甲基-1H-吡啶-5-磺酰胺和 HOK-201 :1-(2,4-二氯苯基)-N-(2,4-二氟苯基)-1,5-二氢-N-(1-甲基乙基)-5-氧代-4H-1,2,4-三唑-4-甲酰胺。杀虫剂的实例包括,但不限于杀螟腈,倍硫磷,杀螟硫磷,除线磷,嘧啶磷 (Primiphos)-甲酯,二嗪磷,噁唑磷,异亚砷磷, Marathion, 稻丰散,安硫磷,甲基乙拌磷,乙拌磷,丙硫磷,硫丙磷,丙溴磷 (Propenofos), 吡啶硫磷,敌敌畏,二溴磷,毒虫畏,丙虫磷,异柳磷,乙硫磷,丁硫克百威,丙硫克百威,烯丙菊酯,氯菊酯,氯氟氰菊酯,氟氯氰菊酯,氰戊菊酯,氟氰戊菊酯, Fluvalinate, 乙氰菊酯,氟硅菊酯,炔螨特,苄螨醚,灭线磷和噁唑磷。杀真菌剂的实例包括,但不限于,啉菌环胺,啉菌胺,啉霉胺,甲霜灵,灭锈胺,氟酰胺,叶枯酞,戊菌隆,吡菌酮,氟菌唑,春雷霉素,有效霉素,烯丙苯噻唑,稻瘟灵,环丙唑醇,叶菌唑,三环唑,咯嗪酮,啉菌酮,啉菌脒,异菌脒,噻氨灵,啉氧菌酯,啉菌酯,醚菌酯,肟醚菌胺,吡啶醚菌酯,肟菌酯,苯氧菌胺,多硫化钙,敌瘟磷,丙环唑,稻瘟酯,啉斑肟,四氟醚唑 (Tetreconazole), 土菌灵 (Echloomezole), 二硝基巴豆酸酯,和精甲霜灵。

[0065] 技术人员还将理解本发明的固体除草配制剂还可以包含已知或工业中用来促进分散的各种助剂和载体。对于任意给定化合物,配制剂的选择和施用模式都可以影响其活性,因此将相应地进行选择。例如,本发明的固体除草配制剂可以是粉剂,可湿性粉剂,颗粒剂,水分散粒剂,可分散片剂或水发泡性片剂,缓释剂或本领域已知的其它固体形式。配制剂这样制备:将活性成分与助剂包括稀释剂、增量剂、载体和调节剂混合从而以细分的粒状

固体、颗粒剂和丸剂形式提供配制剂。

[0066] 用于制备本发明配制剂的适宜农业助剂和载体是本领域技术人员所熟知的。

[0067] 适宜的固体载体包括滑石, 二氧化钛, 叶蜡石粘土, 高岭土, 二氧化硅, 凹凸棒石粘土, 硅藻土, 白垩, 硅藻土, 石灰, 碳酸钙, 斑脱粘土, 漂白土, 棉花籽壳, 小麦面粉, 大豆面粉, 浮石, 木屑, 胡桃壳面粉, 木质素, 等。

[0068] 有利地以固体和液体配制剂形式应用宽范围的表面活性剂, 特别是经设计在施用之前用载体稀释的那些。表面活性剂能够是阴离子, 阳离子, 非离子或聚合形式并且能够用作乳化剂, 润湿剂, 助悬剂, 或用于其它目的。典型的表面活性剂包括硫酸烷基酯盐, 如硫酸月桂酯二乙醇铵盐; 烷基芳基磺酸盐, 如十二烷基苯磺酸钙; 烷基酚-环氧烷烃加成产物, 如壬酚-C. sub. 18 乙氧基化物; 醇-环氧烷烃加成产物, 如十三烷基醇-C. sub. 16 乙氧基化物; 皂, 如硬脂酸钠; 烷基萘磺酸盐, 如二丁基萘磺酸钠; 磺基琥珀酸二烷基酯盐, 如二(2-乙基己基)磺基琥珀酸钠; 山梨糖醇酯, 如山梨糖醇油酸酯; 季胺, 如月桂基三甲基氯化铵; 脂肪酸聚乙二醇酯, 如聚乙二醇硬脂酸酯; 环氧乙烷与环氧丙烷的嵌段共聚物; 以及单烷基和二烷基磷酸酯盐。

[0069] 农业配制剂中通常运用的其它助剂包括结晶抑制剂, 粘度调节剂, 助悬剂, 喷雾滴调节剂, 色素, 抗氧化剂, 起泡剂, 遮光剂, 增容剂, 消泡剂, 螯合剂, 中和剂和缓冲剂, 缓蚀剂, 染料, 增香剂, 铺展剂, 助渗剂, 微量营养素, 滑润剂, 润滑剂, 粘着剂, 分散剂, 增稠剂, 凝固点降低剂, 抗微生物剂, 等。配制剂还可以含有其它相容组分, 例如其它除草剂, 除草安全剂, 植物生长调节剂, 杀真菌剂, 杀虫剂等并且能够与液体肥料或固体、粒状肥料载体比如硝酸铵、尿素等一起配制或者与细砂或泥土(在施用固体颗粒剂的情况下)混合。

[0070] 本发明配制剂能够制备为各种固体形式比如颗粒配制剂, 大粒配制剂等。

[0071] 可以用技术人员熟知的常规方法来制备本发明配制剂。例如, 颗粒配制剂可以下述方式制备。

[0072] 均匀混合 HPPD 抑制剂, 可溶于水的铝盐, 硅酸盐矿物和其它成分。选择待混合的成分的量使得它们在配制剂中的含量为前文所描述的那样。如果必需, 预先研磨 HPPD 抑制剂和其它农业化学品以便它们与其它成分均匀混合。然后, 加入水或其它适宜溶剂从而获得均匀的混合物, 然后用捏合机将其捏合, 随后通过挤出机进行挤出造粒。这样形成的颗粒剂是干燥的, 对其进行颗粒尺寸调整制得本发明配制剂。然而, 配制剂能够通过任意常规方法例如挤出造粒, 压缩成形, 用流化床造粒, 浅盘造粒等来制备。

[0073] 本发明还提供在处所防治不希望的植物的方法, 包括向所述处所施用防治量的根据本发明的除草配制剂。优选地, 方法涉及选择性地防治在稻中的杂草, 尤其是在插秧的和直接播种的稻中的杂草。

[0074] 在方法的优选实施方式中, 将除草配制剂直接施用至稻田水中。

[0075] 技术人员将理解能够用各种方法(例如人工或机械地)将固体除草配制剂直接施用至处所。

[0076] 该方法能够用来防治在印度类型或日本类型稻品种中的杂草。

[0077] 该方法特别适于防治稻田中出现的不希望杂草, 比如苋科(Amaranthaceae), 石竹科(Caryophyllaceae), 藜科(Chenopodiaceae), 鸭跖草科(Commelinaceae), 菊科(Compositae), 旋花科(Convulvaceae), 十字花科(Cruciferae), 莎草科

(Cyperaceae), 木贼科 (Equisetaceae), 大戟科 (Euphorbiaceae), 禾本科 (Gramineae), 唇形科 (Labiatae), 豆科 (Leguminosae), 锦葵科 (Malvaceae), 酢浆草科 (Oxalidaceae), 马齿苋科 (Portulacaceae), 蓼科 (Polygonaceae), 茜草科 (Rubiaceae), 玄参科 (Scrophulariaceae), 茄科 (Solanaceae), 堇菜科 (Violaceae) 和伞形科 (Umbelliferae) 的杂草。

[0078] 本发明的固体除草配制剂可以在播种之前或在播种之后不久施用至稻田水。在优选的实施方式中, 除草配制剂在播种之前或在播种之后但是在稻作物出苗前施用。

[0079] 本发明的固体除草配制剂可以在稻插秧之前或在稻插秧之后施用至稻田水。

[0080] 施用 HPPD 抑制剂的量将取决于许多因素, 例如待防治的杂草, 气候条件等。通常 0.5g 活性成分 / 公顷至 500g 活性成分 / 公顷, 例如 50g 至 250g 活性成分 / 公顷的施用率是适当的。技术人员可容易地确定要施用的特定量。

[0081] 参照下述实施例进一步说明本发明。

实施例

[0082] 实施例 1

[0083] 用搅拌器充分混合 66 份重量的粘土 (NK300, Showa Chemical Co. Ltd. 的产品, 填料), 25 份重量的 Na- 斑脱土 (Kunigel V-I, KunimineKogyo Co., Ltd. 的产品, 硅酸盐矿物), 2 份重量的糊精 (糊精 ND-S, Nichiden Kagaku Co., Ltd. 的产品, 粘合剂物质), 3 份重量的阴离子表面活性剂 (SORPOL 5060, Toho Chemical Co., Ltd. 的产品) 和 1.33 份重量的硝磺草酮 (纯度约 75%, Syngenta Crop Protection AG. 的产品, HPPD 抑制剂), 获得均匀的粉末, 向其加入 10 份重量的含约 30% 水的硫酸铝溶液 (Toshin Kagaku Co., Ltd. 的产品), 随后混合, 获得均匀的混合物。然后加水, 继续混合此混合物。加水量是 15% 重量, 基于包括所加水的混合物的总重量。

[0084] 然后通过篮式挤出机对这样制备的混合物进行造粒, 随后干燥和过筛, 获得颗粒配制剂, 其含有硝磺草酮的量为 1% 重量, 基于配制剂的总重量。

[0085] 随后, 对上述制备的配制剂进行释放测试以测量硝磺草酮的释放行为。

[0086] 向含有 200ml 德国硬度为 3 度的水的 500ml 玻璃瓶中以 240mg 的量加入上述配制剂, 如果其中所含硝磺草酮全部释放这相应于 12ppm 的硝磺草酮浓度。然后将瓶放置温度保持在 25°C 的室内, 和用 PipettmanP-5000 从瓶移取 5ml 水, 随后进行 HPLC 分析。此后 1、2、4 和 7 天, 以及 2 和 4 周重复上述步骤。在下述条件下进行 HPLC 分析:

[0087] 柱: 直径 4.6mm 而长度 250mm 的不锈钢管

[0088] 填充物: Nucleosil C18 (颗粒尺寸 5 μ m)

[0089] 柱温: 45°C

[0090] 流动相: 含 0.2% 水的磷酸溶液 / 乙腈 = 50/50

[0091] 流速: 1.0ml/min

[0092] 检测波长: 254nm

[0093] 注射体积: 10 μ l

[0094] 释放测试的结果如下:

[0095] 经过的时间 (天) 硝磺草酮释放 (%)

[0096]	1	26.7
[0097]	2	45.3
[0098]	4	68.6
[0099]	7	83.8
[0100]	14	91.1
[0101]	28	92.8

[0102] 实施例 2

[0103] 硝磺草酮释放 (%)

[0104] 用搅拌器充分混合 63 份重量的粘土 (NK300, Showa Chemical Co., Ltd. 的产品, 填料), 25 份重量的 Na- 斑脱土 (Kunigel V-1, KunimineKogyo Co., Ltd. 的产品, 硅酸盐矿物), 2 份重量的糊精 (糊精 ND-S, Nichiden Kagaku Co., Ltd. 的产品, 粘合剂物质), 3 份重量的阴离子表面活性剂 (SORPOL 5060, Toho Chemical Co., Ltd. 的产品) 和 1.33 份重量的硝磺草酮 (纯度约 75%, Syngenta Crop Protection AG 的产品, HPPD 抑制剂), 获得均匀粉末, 向其加入 20 份重量的含约 30% 水的硫酸铝溶液 (Toshin Kagaku Co., Ltd. 的产品), 随后混合, 获得均匀的混合物。然后加水, 继续混合此混合物。所加水量是 10% 重量, 基于包括所加水的混合物的总重量。

[0105] 然后通过双螺旋挤出机对这样制备的混合物进行造粒, 随后干燥和过筛, 获得颗粒配制剂, 其含有硝磺草酮的量为 1% 重量, 基于配制剂的总重量。

[0106] 随后, 以实施例 1 中的相同方式对上述制备的配制剂进行释放测试以测量硝磺草酮的释放行为。释放测试的结果如下:

[0107]	经过的时间 (天)	硝磺草酮释放 (%)
[0108]	1	34.6
[0109]	2	42.6
[0110]	4	58.2
[0111]	7	69.1
[0112]	14	74.1
[0113]	28	76.6

[0114] 实施例 3

[0115] 用搅拌器充分混合 61 份重量的粘土 (NK300, Showa Chemical Co., Ltd. 的产品, 填料), 25 份重量的 Na- 斑脱土 (Kunigel V-I, KunimineKogyo Co., Ltd. 的产品, 硅酸盐矿物), 2 份重量的糊精 (糊精 ND-S, Nichiden Kagaku Co., Ltd. 的产品, 粘合剂物质), 3 份重量的阴离子表面活性剂 (SORPOL 5060, Toho Chemical Co., Ltd. 的产品), 2 份重量的柠檬酸 (纯度约 99%, Merck 的产品) 和 1.33 份重量的硝磺草酮 (纯度约 75%, Syngenta Crop Protection AG 的产品, HPPD 抑制剂), 获得均匀粉末, 向其加入 20 份重量的含约 30% 水的碱式氯化铝溶液 (ToshinKagaku Co., Ltd. 的产品), 随后混合, 获得均匀的混合物。然后加水, 继续混合此混合物。所加水量是 15% 重量, 基于包括所加水的混合物的总重量。

[0116] 然后通过盘式制粒机对这样制备的混合物进行造粒, 随后干燥和过筛, 获得颗粒配制剂, 其含有硝磺草酮的量为 1% 重量, 基于配制剂的总重量。

[0117] 随后, 以实施例 1 中的相同方式对上述制备的配制剂进行释放测试以测量硝磺草

酮的释放行为。释放测试的结果如下：

[0118]	经过的时间（天）	硝磺草酮释放（%）
[0119]	1	9.4
[0120]	2	9.8
[0121]	4	18.8
[0122]	7	31.4
[0123]	14	48.1
[0124]	28	54.8

[0125] 实施例 4

[0126] 用搅拌器充分混合 65.5 份重量的粘土 (NK300, Showa Chemical Co., Ltd. 的产品, 填料), 25 份重量的蒙脱石 (Kunipia F, Kunimine Kogyo Co., Ltd. 的产品, 硅酸盐矿物), 5 份重量的淀粉 (Amicol C, Nippon Starch Chemical Co., Ltd. 的产品, 粘合剂物质), 0.5 份重量的阴离子表面活性剂 (Newkalgen EP70G, Takemoto Oil & Fat Co., Ltd. 的产品) 和 1.33 份重量的硝磺草酮 (纯度约 75%, Syngenta Crop Protection AG 的产品, HPPD 抑制剂), 获得均匀粉末, 向其加入 10 份重量的含约 30% 水的聚氯化铝溶液 (Toshin Kagaku Co., Ltd. 的产品), 随后混合, 获得均匀的混合物。然后加水, 继续混合此混合物。所加水量是 10% 重量, 基于包括所加水的混合物的总重量。

[0127] 然后通过圆盘式压片机对这样制备的混合物进行造粒, 随后干燥和过筛, 获得颗粒配制剂, 其含有硝磺草酮的量为 1% 重量, 基于配制剂的总重量。

[0128] 随后, 以实施例 1 中的相同方式对上述制备的配制剂进行释放测试以测量硝磺草酮的释放行为。释放测试的结果如下：

[0129]	经过的时间（天）	硝磺草酮释放（%）
[0130]	1	12.7
[0131]	2	23.6
[0132]	4	37.2
[0133]	7	54.2
[0134]	14	70.2
[0135]	28	79.5

[0136] 比较实施例

[0137] 为了确认本发明的效果和优势, 将通过下述比较实施例说明不含阳离子物质与硅酸盐矿物的组合的 HPPD 抑制剂的释放行为：

[0138] 比较实施例 1

[0139] 用搅拌器充分混合 93.5 份重量的粘土 (NK300, Showa Chemical Co., Ltd. 的产品, 填料), 2 份重量的糊精 (糊精 ND-S, Nichiden Kagaku Co., Ltd. 的产品, 粘合剂物质), 0.5 份重量的阴离子表面活性剂 (Newkalgen EP70G, Takemoto Oil & Fat Co., Ltd. 的产品) 和 1.33 份重量的硝磺草酮 (纯度约 75%, Syngenta Crop Protection AG 的产品, HPPD 抑制剂), 获得均匀粉末, 向其加入 10 份重量的含约 30% 水的硫酸铝溶液 (Toshin Kagaku Co., Ltd. 的产品), 随后混合, 获得均匀的混合物。然后加水, 继续混合此混合物。所加水量是 15% 重量, 基于包括所加水的混合物的总重量。

[0140] 然后通过篮式挤出机对这样制备的混合物进行造粒,随后干燥和过筛,获得颗粒配制剂,其含有硝磺草酮的量为 1%重量,基于配制剂的总重量。

[0141] 随后,以实施例 1 中的相同方式对上述制备的配制剂进行释放测试以测量硝磺草酮的释放行为。释放测试的结果如下:

[0142]	经过的时间(天)	硝磺草酮释放(%)
[0143]	1	89.8
[0144]	2	96.3
[0145]	4	99.7
[0146]	7	100.0
[0147]	14	100.0
[0148]	28	100.0

[0149] 比较实施例 2

[0150] 用搅拌器充分混合 71.5 份重量的粘土(NK300, Show a Chemical Co., Ltd. 的产品, 填料), 25 份重量的 Na- 斑脱土(Kunigel V-I, KunimineKogyo Co., Ltd. 的产品, 硅酸盐矿物), 2 份重量的糊精(糊精 ND-S, Nichiden Kagaku Co., Ltd. 的产品, 粘合剂物质), 0.5 份重量的阴离子表面活性剂(Newkalgen EP70G, Takemoto Oil & Fat Co., Ltd. 的产品)和 1.33 份重量的硝磺草酮(纯度约 75%, Syngenta Crop Protection AG 的产品, HPPD 抑制剂), 获得均匀粉末, 向其加入 10 份重量的水, 随后混合, 获得均匀的混合物。

[0151] 然后通过篮式挤出机对这样制备的混合物进行造粒,随后干燥和过筛,获得颗粒配制剂,其含有硝磺草酮的量为 1%重量,基于配制剂的总重量。

[0152] 随后,以实施例 1 中的相同方式对上述制备的配制剂进行释放测试以测量硝磺草酮的释放行为。释放测试的结果如下:

[0153]	经过的时间(天)	硝磺草酮释放(%)
[0154]	1	95.1
[0155]	2	97.7
[0156]	4	98.8
[0157]	7	99.0
[0158]	14	100.0
[0159]	28	100.0

[0160] 比较实施例 3

[0161] 用搅拌器充分混合 59 份重量的高岭土(NK300, Showa Chemical Co., Ltd. 的产品, 填料), 25 份重量的 Na- 斑脱土(Kunigel V-1, KunimineKogyo Co., Ltd. 的产品, 硅酸盐矿物), 2 份重量的糊精(糊精 ND-S, Nichiden Kagaku Co., Ltd. 的产品, 粘合剂物质), 3 份重量的阴离子表面活性剂(SORPOL 5060, Toho Chemical Co., Ltd. 的产品), 10 份重量的钙氯化物, 1.33 份重量的硝磺草酮(纯度约 75%, Syngenta Crop Protection AG 的产品, HPPD 抑制剂)和 23 份重量的水, 获得均匀的混合物。然后通过篮式挤出机对这样制备的混合物进行造粒,随后干燥和过筛,获得颗粒配制剂,其含有硝磺草酮的量为 1%重量,基于配制剂的总重量。

[0162] 随后,以实施例 1 中的相同方式对上述制备的配制剂进行释放测试以测量硝磺草

酮的释放行为。释放测试的结果如下：

[0163] 经过的时间（天） 硝磺草酮释放（%）

[0164] 1 85

[0165] 2 100

[0166] 这些结果显示本发明配制剂展示优越许多的活性成分自配制剂的控制释放特性。

[0167] 使用其它活性成分的实施例

[0168] 进行额外的测试以理解使用其它活性成分时本发明控释配制剂的效用。测试程序类似已经描述的那些。下述各表指出在施用后给定时间（天）自配制剂释放的%活性成分，所述配制剂包含 (i) 20% 聚氯化铝 (PAC)，(ii) 20% 硫酸铝 (AS) 或 (iii) 无可溶于水的铝盐。我们可以看到 - 当使用本发明配制剂时活性成分的释放得到延缓。

[0169] 钾 - 草甘膦

[0170]

	0	1	2	5	7	14
PAC	0	5.5	6.2	6.5	6.7	7.3
无 Al 盐	0	77.0	86.3	91.5	93.0	91.0

[0171] 苄嘧磺隆 - 甲酯

[0172]

	0	1	2	3	7	14
PAC	0	1.8	3.1	5.2	8.3	13.0
无 Al 盐	0	12.6	19.0	22.7	29.3	32.4

[0173] 咯嗉酮

[0174]

	0	1	2	3	7	14
无 Al 盐	0	35.7	50.1	59.8	70.5	73.2
AS	0	34.3	45.4	52.7	60.4	62.4
PAC	0	21.7	31.8	40.4	51.1	55.8

[0175] 抗倒酯

[0176]

	0	1	2	3	7	14

PAC	0	20.4	28.8	33.1	43.7	50.6
无 Al 盐	0	66.3	62.1	72.6	77.8	75.7