



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104351172 A

(43) 申请公布日 2015.02.18

(21) 申请号 201410476849.6 *A01N 47/36* (2006.01)
(22) 申请日 2010.01.07 *A01N 27/00* (2006.01)
(30) 优先权数据 *A01P 21/00* (2006.01)
61/143,494 2009.01.09 US
(62) 分案原申请数据
201080006634.8 2010.01.07
(71) 申请人 先正达参股股份有限公司
地址 瑞士巴塞尔
(72) 发明人 J·D·福勒 C·D·米尔恩
(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 徐达
(51) Int. Cl.
A01N 25/04 (2006.01)
A01N 43/70 (2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

稳定化的农业化学组合物

(57) 摘要

本发明提供稳定化的液体农业化学组合物，其包含可流动的非水分散液浓缩物，该浓缩物包含连续的基本可与水混溶的液相，分散的不与水混溶的液相，和胶状固体。在一种实施方式中，所述分散相包含至少一种对水敏感的农业化学活性成分而所述胶状固体分布在分散相与连续相之间的界面处。在又一实施方式中，所述对水敏感的农业化学活性成分是固体但是溶于分散相中存在的油性液体，或者是固体并且分散在分散相中，或者是农业化学品与分子复合剂的固体复合物并且分散在分散相中。本发明的组合物能够直接使用或稀释使用以抗击病虫害或充当植物生长调节剂。

1. 一种物理稳定的非水液体分散液浓缩物组合物, 包含

(a) 连续的基本可与水混溶的非水液相, 包含非水液体, 当在水中以多至至少 50 重量% 的浓度存在时该非水液体形成单相, 以及至少一种粘度调节剂, 该粘度调节剂是具有大于约 12 的 HLB 的非离子表面活性剂;

(b) 分散的不与水混溶的非水液相, 其包含至少一种对水敏感的农业化学活性成分, 所述农业化学活性成分分散于或溶于不与水混溶的 $\log P$ 大于 3 的液体的微滴中, 通过衍射光散射测得所述微滴具有约 200 微米或更小的体积加权的均值直径, 其中所述对水敏感的农业化学活性成分是选自下述的化合物: 噻虫嗪, 氧基苯氧基酸酯类, 磺酰脲和解草酸除草安全剂; 和

(c) 分布在分散相与连续相之间的界面处的胶状固体。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中所述不与水混溶的液体选自石油馏分, 植物油, 硅油, 甲基化的植物油, 烷基 - 酰胺, 乙酸烷基酯, 精制的石蜡, 异链烷烃, 矿物质油, 及其混合物。

3. 权利要求 2 的组合物, 其中所述不与水混溶的液体选自异链烷烃。

4. 权利要求 1 的组合物, 其中 (a) 包含可与水以所有比例完全混合的基本可与水混溶的非水液体。

5. 权利要求 1 的组合物, 其中 (a) 包含碳酸亚丙酯。

6. 权利要求 1 的组合物, 还包含至少一种可溶于或可混合于所述分散相 (b) 中的不溶于水的聚合物。

7. 权利要求 1 的组合物, 其中所述组合物还包含连续相 (a) 中的至少一种乳化剂或粘度调节剂。

8. 权利要求 1 的组合物, 其包含至少一种金属配合剂或螯合剂。

9. 权利要求 7 的组合物, 包含选自 EDTA 的螯合剂。

10. 权利要求 1 的组合物, 其包含至少一种可溶于水的酸性组分, 在将所述组合物稀释于水中的情况下, 该酸性组分的量足以将该水的 pH 降低至少约 1 个单位。

11. 权利要求 1 的组合物, 其包含至少一种可溶于水的碱性组分, 在将所述组合物稀释于水中的情况下, 该碱性组分的量足以将该水的 pH 提高至少约 1 个单位。

稳定化的农业化学组合物

[0001] 本申请是母案为中国发明专利申请 201080006634.8 的分案申请。

[0002] 本发明涉及稳定化的液体农业化学组合物,所述组合物的制备以及用所述组合物来抗击病虫害或充当植物生长调节剂的方法。

[0003] 发明背景

[0004] 农业活性成分常常以适于用水稀释的浓缩物形式提供。许多形式的农业浓缩物是已知的并且它们由活性成分和载体组成,所述载体能够包括各种组分。通过将农业活性原药溶解、乳化和 / 或悬浮于水中来获得水基浓缩物。由于作物保护剂的供应链相对复杂,上述浓缩物配制剂能长时间储存并可以在贮藏和运送期间经受极端温度变化、高剪切和重复振动情况。由于例如水介导的降解和稳定性问题,该供应链条件能增大配制剂失效的可能性。

[0005] 相应地,具有某些农业化学品和作物保护剂的含水系统的有效使用受到限制,其原因是其在贮藏期间暴露于水的情况下具有低劣的化学稳定性。一般地,水解是最常见的水介导降解机制;然而,在暴露于水的情况下具有对水敏感的活性成分的农业浓缩物还经受氧化、脱卤、键裂解、Beckmann 重排和其它形式的降解。

[0006] 在某些情况下,可以希望组合不同的农业化学品以提供单一配制剂,其利用各单独农业化学品和提供最佳生物学效能的任选助剂或助剂组合的加合特性。例如,运输和贮藏成本能够用这样的配制剂来最小化:其中活性农业化学品的浓度根据实践尽可能的高并且其中任意希望助剂被“嵌入(built-in)”所述配制剂而不是分开地桶混。然而,活性农业化学品的浓度越高,则配制剂的稳定性会受干扰或者一个或多个组分会分相的可能性越大。

[0007] 在农业化学液体浓缩物配制剂的使用者将配制剂稀释于水在(例如在喷雾槽中)以形成稀释含水喷雾组合物的情况下,面临另一挑战。虽然上述农业化学喷雾组合物得到广泛使用,但是它们的效能有时候会受某些农业化学品在喷雾槽中暴露于水时倾向于降解的情况所限制。例如,农业化学品分解能够随增加碱性和水温而增加,并且随喷雾组合物在槽中滞留的时间长度而增加。

[0008] 此外,可以希望通过控制农业化学品从配制剂到施用场所中的释放率改善农业化学品的有效性。对于以任何显著程度可溶于水的农业化学品来说,如果配制剂中存在水则上述手段是重大挑战,原因是所述农业化学品倾向于达到热力学平衡并部分溶于配制剂中。取决于农业化学品溶解的程度,其降低配制剂的物理稳定性并抵消任意受控释放特性。

[0009] 此外,喷雾桶混剂能够含有可影响并改变其中所包括的一种或多种农业化学品的有效性的各种化学品和助剂。不相容性、低水质和不充分的槽搅动可以导致降低的喷雾剂有效性、植物毒性并能够影响设备效能。

[0010] 考虑到农业化学液体浓缩物配制剂在世界各地储存、运输和使用的各种条件和特殊情况,始终需要包括对水敏感的农业化学品的农业化学浓缩物配制剂,其在至少一些所述条件和情况下提供稳定性益处。还需要具有高载量的所述配制剂在各种各样的田间条件下用水稀释时保持稳定。

发明概要

[0011] 本发明提供稳定化的液体农业化学组合物,其包含可流动的非水分散液浓缩物,该浓缩物包含连续的基本可与水混溶的液相,分散的不与水混溶的液相,和胶状固体。在一种实施方式中,所述分散相包含至少一种对水敏感的农业化学活性成分和分布在分散相与连续相之间的界面处的胶状固体。在又一实施方式中,所述对水敏感的农业化学活性成分是固体但是溶于分散相中存在的油性液体,或者是固体并且分散在分散相中,或者是农业化学品与分子复合剂的固体复合物并且分散在分散相中。本发明的组合物能够直接使用或稀释使用以抗击病虫害或充当植物生长调节剂。

[0012] 按照本发明,已发现第一非水不与水混溶的液体在第二非水基本可与水混溶的液体中的可分散浓缩物能够这样制备:如在固体颗粒稳定化 (pickering) 类乳液中那样,用胶状固体来稳定化分散相。对水敏感的农业化学活性成分能够包埋、悬浮或溶解于分散相中,而其它活性成分可以任选地溶解或悬浮在连续相中。由胶体颗粒稳定化的本发明的新固体颗粒稳定化类乳液,其在相对大微滴的情况下稳定,为对水敏感的农业化学品提供有用地长的保护时间段,这在贮藏、运送和使用方面具有实际效用,并且还提供控制农业化学品自配制剂进入靶标位点的释放率的能力。

[0013] 可以选择不与水混溶的液体使其充分疏水,从而导致在将浓缩物稀释于水中以形成喷雾水溶液的情况下,不与水混溶的液体(油)微滴保护对水敏感的农业化学活性成分使之免于暴露于水,保持主要取决于乳化的液体(油)微滴尺寸的时间段。从而,在一种实施方式中,乳液微滴的尺寸取决于农业化学活性成分的性质,而本领域技术人员将容易地在本发明范围内确定最佳尺寸。

[0014] 本发明还包括在处所比如土壤或叶子抗击或防治病虫害或调节植物生长的方法,其包括将所述处所用根据本发明的分散液浓缩物进行处理或将根据本发明的浓缩物分散于水中并将所述处所用所获得的稀释含水配制剂进行处理。

[0015] 发明详述

[0016] 相应地,在一种实施方式中,本发明的非水液体分散液浓缩物组合物包含:

[0017] a) 连续的基本可与水混溶的非水液相,任选地包含至少一种农业化学活性成分;

[0018] b) 分散的不与水混溶的非水液相,其包含至少一种基本上对水敏感的农业化学活性成分,其是固体但是溶于分散相中存在的油性液体,是固体并且分散在分散相中或者是农业化学品与分子复合剂的固体复合物并且分散在分散相中;和

[0019] c) 至少一种分布在分散相与连续相之间的界面处的胶状固体。

[0020] 术语“基本可与水混溶的”意指非水液体,其当在水中以多至至少 50 重量%的浓度存在时形成单相。

[0021] 适于用在连续相 a) 中的非水液体是基本上可于水混合的那些。它们包括,例如,碳酸亚丙酯比如 **JEFFSOL**[®] AG-1555 (Huntsman); 可与水混溶的二醇,其选自乙二醇,二乙二醇,三乙二醇,丙二醇,二丙二醇,三丙二醇,丁二醇,己二醇和具有多至约 800 的分子量的聚乙二醇;乙酰化的二醇比如二(丙二醇)甲基醚乙酸酯或丙二醇二乙酸酯;三乙基磷酸酯;乳酸乙酯; γ -丁内酯;可与水混溶的醇比如丙醇或四氢糠醇;N-甲基吡咯烷酮;二甲基乳酰胺;及其混合物。在一种实施方式中,连续相 a) 中所用的非水的基本可与水混

溶的液体是至少一种农业化学活性成分的溶剂。在又一实施方式中,连续相 a) 中所用的非水的基本可与水混溶的液体是可与水以所有比例完全混合。

[0022] 在一种实施方式中,分散的不与水混溶的液体(油)相 b) 中所用的非水液体基本上不可与水混溶,而液体对溶解或悬浮于分散相中的对水敏感的农业化学活性成分的亲和力必须使得基本上全部对水敏感的农业化学活性成分都分配在分散相中并且基本上都不分配在连续相中。通过下述确定化合物(在该情况中为可溶于油的,可与油混合的或油分散的对水敏感的农业化学活性成分)在连续相与不连续的(分散的)液相之间的分配系数的任意标准试验程序,本领域技术人员将能够容易地确定特定的不与水混溶的液体是否符合有关的对水敏感的农业化学活性成分的这种第二标准。相应地,在一种实施方式中,分散的不与水混溶的非水液相 b) 不与连续相 a) 混溶。

[0023] 在又一实施方式中,不溶于水的聚合物能够用来将疏水性赋予某些亲水的对水敏感的农业化学活性成分的固体颗粒,否则其不会大量分配在分散液相中和/或不会具有适宜的分配系数。用于该意图的适宜的不溶于水的聚合物实例包括 α -烯炔和 N-乙炔基吡咯烷酮的共聚物,例如烷基化的乙炔基吡咯烷酮共聚物比如 Agrimers(例如, **Agrimer**[®] AL-22, 基于 1-乙炔基十六烷基-2-吡咯烷酮)(International Specialty Products(ISP)公司),或 α -烯炔和乙二醇的共聚物,例如 Croda 公司的 Atlox 4914。例如,所述聚合物能够用来将疏水性赋予农业化学活性成分比如环丙烯分子包封试剂复合物。

[0024] 在本发明的一种实施方式中,分散的不与水混溶的液相 b) 包含具有充足疏水性的非水液体,从而在浓缩物稀释于水中乳化时,所述不与水混溶的液体的微滴继续保护对水敏感的农业化学品使之免于在稀释的含水喷雾配制剂中暴露于水,保持在所述稀释剂用于农业喷雾施用的可接受范围内的时间段。例如,在一种实施方式中,在搅动的喷雾槽中,大部分对水敏感的农业化学品能够受保护免于暴露于水,保持大于约 1 小时。

[0025] 在一种实施方式中,在浓缩物稀释于水中的情况下,某些对水敏感的农业化学品自不与水混溶的液体的微滴缓慢地扩散出来。自乳化微滴到喷雾槽中的农业化学品释放率能够这样调节:改变浓缩物中分散的液体乳液微滴的尺寸,分散相中活性成分的浓度,喷雾槽分散液的 pH,以及用来稳定化乳液微滴的胶状固体的量和性质。

[0026] 在一种实施方式中,通过衍射光散射测得不与水混溶的液体微滴具有的体积加权的中值直径为约 200 微米或更小;更适宜地约 20 至约 150 微米。

[0027] 适于用在分散的不与水混溶的液相 b) 中的不与水混溶的非水液体的实例包括:石油馏分,植物油,硅油,甲基化的植物油,精制的石蜡,异链烷烃(比如 ISOPAR V),矿物质油,烷基酰胺,乙酸烷基酯,或 logP 为 3 或以上的其它液体和溶剂,及其混合物。在一种实施方式中,分散相 b) 中所用的不与水混溶的非水液体具有的 log P 为约 4 或以上。

[0028] 固体,比如二氧化硅和粘土,已于文献中教导用作农业化学品配制剂中的粘度调节剂以通过在整个连续相形成网络或胶状物抑制重力-驱动的沉降或乳膏分离,由此增加低剪切粘度,并减缓小颗粒、表面活性剂胶束或乳液微滴的运动。相反,本发明的胶状固体这样稳定化分散液相的微滴:其吸附至液-液界面,由此形成围绕微滴的屏障从而使得接触或邻近的微滴无法聚结,无论乳液微滴是否集中在沉淀或乳膏层中。有可能通过功能试验比如描述如下的那些来区别这两种不同的功能-流变学调节或乳液稳定化。胶状固体在稳定化乳液中的有效性取决于颗粒尺寸,颗粒形状,颗粒浓度,颗粒可润湿性和颗粒间的相

相互作用。胶状固体必须足够小从而它们能够包裹分散的液体微滴的表面,而液体微滴必须充分小从而在稀释使用的情况下具有良好的分散液稳定性以对抗沉降,并且足够小以提供在靶标位点的均匀产品分布。胶状固体还必须对形成分散相和连续相的液体都具有充足的亲和力,从而它们能够吸附至液-液界面并由此稳定化乳液。固体颗粒稳定化类乳液稳定化的这种浸湿特征、颗粒形状和适用性可以在充分低粘度(约 2000 厘泊以下)的配制剂中通过组合两种不可混溶的液相和胶状固体并提供充足的机械搅动以形成乳液容易地进行评价,其可用于大多数液体产品中。如果所得乳液在 2 小时或更多小时期间内未展示实质的微滴融合,正如通过出现仅含在分散相中早先所存液体的液体层确定的那样,那么所述胶状固体则对液-液界面具有充足的亲和力以稳定化本发明的固体颗粒稳定化类乳液从而对抗融合。

[0029] 在一种实施方式中,胶状固体也帮助预防对水敏感的农业化学品自分散相迁移入连续相。

[0030] 在某些情况下,在用水稀释时分散相乳液对絮凝的自发性和稳定性能够这样得以改善:将一种或多种乳化剂加入分散液浓缩物的连续的可与水混溶的非水溶剂相。以该方式起作用的适宜乳化剂的实例包括:乙氧基化的三苯乙基苯酚的磷酸酯(比如 Rhodia 的 Soprophor 3D33),聚烷氧基化的醇比如 Rhodia 的 Rhodasurf BC-610 或聚烷氧基化的(4 摩尔 E0) 去水山梨糖醇单油酸酯(Croda 的吐温 21)。

[0031] 在又一实施方式中,分散液浓缩物的物理稳定性、流动性和处理特性能够这样得以改善:将一种或多种表面活性剂或分散剂,包括聚乙烯基吡咯烷酮(ISP 的 Agrimer 90),与 1-乙基-2-吡咯烷酮的乙酸乙烯基酯聚合物(ISP 的 Agrimer VA 5I),和非离子表面活性剂,加入连续的可与水混溶的非水溶剂相。优选的非离子表面活性剂是亲水的那些,具有大于约 12 的 HLB,比如 Croda 的 Aplus MBA 13/30,基于嵌段共聚物的胺比如 BASF 的 Tertronic 1107,或聚烷氧基化的丁醇(Stepan 的 Toximul 8320)。

[0032] 在一种实施方式中,胶状固体具有由扫描电子显微镜测得的数量-加权中位数颗粒尺寸直径为 0.01-2.0 微米,特别是 0.5 微米或更小,更特别是 0.1 微米或更小。

[0033] 各式各样的固体物质可以用作本发明分散液的胶体稳定剂,包括炭黑,金属氧化物,金属氢氧化物,金属碳酸盐,金属硫酸盐,聚合物,二氧化硅和粘土。适宜的胶体稳定剂不溶于浓缩物配制剂中存在的任何液相,并且基本上不溶于在施用至靶标位点之前用来稀释所述配制剂的任何液体。如果农业化学活性成分在用来稀释组合物的任何液体中并且在连续和分散的两种液相中具有适宜地低的溶解度,也即在室温下小于约 100ppm,并且能够以适宜的颗粒尺寸制备,并且对于上述液-液界面具有适宜的浸湿特性,那么该活性成分也可能能够充当胶体稳定剂。粒状无机材料的实例是钙,镁,铝和硅中至少一种的氧化物(或该物质的衍生物),比如二氧化硅,硅酸盐,大理石,粘土和滑石。粒状无机材料可以天然存在或者在反应器中合成。粒状无机材料可以是矿物,其选自但不限于,高岭土,斑脱土,氧化铝,石灰石,铝矾土,石膏,碳酸镁,碳酸钙(磨碎或沉淀形式),珍珠岩,白云石,硅藻土, huntite,菱镁土,勃姆石,海泡石,坡缕石,云母,蛭石,伊利石,水滑石,锂蒙脱石,埃洛石和三水铝石。其它适宜的粘土(例如硅铝酸盐)包括包含粘土矿物的高岭石、蒙脱石或伊利石组的那些。其它具体实例是凹凸棒石,硅酸镁钠(laponite)和海泡石。

[0034] 在本发明的一方面中,所述粒状无机材料是高岭土粘土。高岭土粘土还称为陶土

或水合的高岭土,并且主要含有矿物高岭石($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$),即水合的铝硅酸盐(或硅铝酸盐)。

[0035] “表面修饰的”意指无机颗粒表面已被修饰以具备反应性基团。粒子表面可以用种类广泛的化学品来修饰,所述化学品具有通式结构 X---Y---Z,其中 X 是具有对粒子表面的高亲和性的化学部分;Z 是具有希望的官能度的(反应性)化学部分;而 Y 是将 X 和 Z 连接到一起的化学部分。

[0036] X 可以是,例如烷氧基-硅烷基团比如三-乙氧基硅烷或三-甲氧基硅烷,当粒子在其表面具有硅烷醇(SiOH)基团时它们特别有用。X 还可以是,例如酸基团(比如羧酸或丙烯酸基团),当粒子在其表面具有碱性基团时它们特别有用。X 还可以是例如,碱性基团(比如胺基团),环氧基团,或不饱和的基团(比如丙烯酸类基团或乙烯基团)。

[0037] Y 可以是将 X 和 Z 连接到一起的任意化学基团,例如聚酰胺、聚异氰酸酯、聚酯或亚烷基链;更适宜地它是亚烷基链;和甚至更适宜地它是 C_{2-6} 亚烷基链,比如亚乙基或亚丙基。

[0038] 反应性基团 Z 能够选自任意基团,并且可以不同于 Y,其能够用来与交联剂反应。

[0039] 在本发明的一种实施方式中,组合物任选地含有 Ostwald 熟化抑制剂。适于用在本发明中 Ostwald 熟化抑制剂是仅可溶于分散的不与水混溶的油相中但不溶于连续的可与水混溶的溶剂相中的聚合物。在本发明的实践中,适于用作 Ostwald 熟化抑制剂的高分子物质包括聚合物或具有的分子量为至少 200 尤其是分子量为至少 400 的低聚物。上述物质的化学成分能够基于其在分散相中溶剂化的能力来进行选择。适宜的物质可以是均聚物或共聚物,例如描述于 J. Brandrup 和 E. H. Immergut 编著的“Polymer Handbook”第 3 版中的那些。

[0040] 适宜的均聚物的实例包括聚烯烃比如聚丙二烯、聚丁二烯、聚异戊二烯,和聚(取代的丁二烯)比如聚(2-叔丁基-1,3-丁二烯)、聚(2-氯丁二烯)、聚(2-氯甲基丁二烯),聚苯基乙炔,聚乙烯,氯化的聚乙烯,聚丙烯,聚丁烯,聚异丁烯,聚丁烯氧化物,或聚丁烯氧化物与丙烯氧化物或环氧乙烷的共聚物,聚环戊基乙烯,聚环己基乙烯,包括聚烷基丙烯酸酯和聚芳基丙烯酸酯的聚丙烯酸类,包括聚烷基甲基丙烯酸酯和聚芳基甲基丙烯酸酯的聚甲基丙烯酸酯,聚二取代的酯比如聚(二-衣康酸正丁基酯),和聚(富马酸戊基酯),聚乙烯基醚比如聚(丁氧基乙烯)和聚(苄氧基乙烯),聚(甲基异丙烯基酮),聚氯乙烯,聚乙酸乙烯酯,聚乙烯羧酸酯比如聚乙烯丙酸酯、聚乙烯丁酸酯、聚乙烯辛酸酯、聚乙烯月桂酸酯、聚乙烯硬脂酸酯、聚乙烯苯甲酸,聚苯乙烯,聚-叔丁基苯乙烯,聚(取代的苯乙烯),聚(联苯乙烯),聚(1,3-环己二烯),聚环戊二烯,聚氧丙烯,聚四氢呋喃,聚碳酸酯比如聚(氧基羰氧基六亚甲基),聚硅氧烷,尤其是,聚二甲基环硅氧烷和有机-可溶的取代的聚二甲基硅氧烷比如烷基、烷氧基或酯取代的聚二甲基硅氧烷,液体聚硫化物,天然橡胶和氢氯化的橡胶,乙基-、丁基-和苄基-纤维素,纤维素酯比如纤维素三丁酸酯、纤维素三辛酸酯和纤维素三硬脂酸酯和天然树脂比如松香、珂巴脂和虫胶。

[0041] 适宜的共聚物的实例是苯乙烯,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,乙烯基氯,偏二氯乙烯,低级羧酸的乙烯基酯和 α, β -烯型不饱和的羧酸及其酯的共聚物,包括含有三种或更多种不同所述单体种类的共聚物。

[0042] 在使用时,Ostwald 熟化抑制剂可以使用的量为分散相重量的 0.1 至 20%,尤其是

0.2 至 6%。可以使用聚合物的混合物。

[0043] 选择胶状固体的类型和量以提供组合物的可接受的物理稳定性。这能够由本领域技术人员通过对一系列具有不同量的该组分的组合物进行常规评价来容易地确定。例如，胶状固体稳定化组合物的能力可通过制备具有胶状固体的试验样品并确认乳液是稳定的且不出现融合现象来验证。融合表现为形成人眼可视的大油滴，并最终在配制剂中形成油层。。组合物的物理稳定性可接受的条件是：在 0°C 至约 50°C 的温度贮藏至少 7 至 30 天之后未出现显著融合。属于本发明范围的稳定组合物也包括仅用轻微搅动就能容易地再悬浮或再分散的那些组合物 - 在该情况下配制剂正出现膏化或沉降，如 T. F. Tadros (Surfactants in Agrochemicals, Marcel Dekker, New York (1995)) 的描述。

[0044] 在某些情况下，胶状固体稳定化配制剂的效能可以这样得以增进：调节用来在施用之前稀释配制剂的水的 pH。例如，二氧化硅颗粒的表面具有 pKa 为约 3.5 的硅烷醇基团，从而在水中稀释时所述硅烷醇在约大于 3.5 的 pH 将基本上被脱质子化，如此则二氧化硅颗粒易受库仑互斥影响。如果 pH 降低至约 3.5，不与水混溶的分散相的固体颗粒稳定化的乳液的完整性可以得到改善，并且保护对水敏感的活性成分的持续时间可以得以延长。这可以通过将酸化剂掺入水或经配制的产品中来实现。另选地，某些胶状固体在其表面具有碱官能，在该情况下它们的效能可以通过加入碱性组分得以改善。从而，本发明的一种实施方式包括提供酸性或碱性组分以分别改善酸性 - 表面或碱性 - 表面胶状固体的稳定化效果。适宜的酸性或碱性组分是基本上可溶于在施用至靶标位点之前用来稀释浓缩物配制剂的任何水中的那些。相应地，在一种实施方式中，取决于例如是否在施用之前有待将特定浓缩物配制剂稀释于水中，所述组分不同于上述胶体稳定剂，尽管在某些情况下同一组分在不同配制剂中能提供胶体稳定化效果或 pH- 调节功能。

[0045] 术语“农业化学活性成分”是指化学品和生物学组合物，比如本文所描述的那些，其有效地灭除、阻止不希望的病虫害比如植物、昆虫、鼠类、微生物、藻类、真菌、细菌等或控制其生长（比如农药活性成分）。术语还可以适用于以希望方式控制植物生长的化合物（例如，植物生长调节剂，乙烯抑制剂），适用于模拟植物种类中存在的天然系统性活化抗性反应的化合物（例如，植物活化剂）或适用于降低对除草剂的植物毒性反应的化合物（例如，安全剂）。在将组合物，如果必需，稀释于适宜体积的液体载体例如水中，并施用至期望靶标例如植物的叶子或其处所的情况下，如果存在多于一种农业化学活性成分，则其以生物学有效量独立存在。

[0046] 对水敏感的农业化学活性成分是在暴露于水受水介导的降解比如水解，氧化，脱卤，键裂解，Beckmann 重排和其它降解形式所影响的那些。这些物质所共享普遍特征是有时无法将其用水稀释从而获得显示长期稳定性的配制剂。

[0047] 在一种实施方式中，对水敏感的农业化学活性成分是固体但溶于分散液相 b) 中存在的油性液体，是固体并分散在分散液相中，或者是农业化学品与分子复合剂的固体复合物并分散在分散液相中。

[0048] 如本文所用，术语“降解”表示，活性成分也即对水敏感的农业化学品作为与水接触结果的损失。降解能够通过测量在与水接触之前和在其之后存在的活性成分的量来确定。

[0049] 按照本发明适于包埋、悬浮或溶解在分散相 b) 中的对水敏感的农业活性成分的

实例包括,但不限于:

[0050] 氧基苯氧基酸酯比如炔草酯;唑啉草酯

[0051] 磺酰脲比如四唑嘧磺隆,苄嘧磺隆,氯嘧磺隆,氯磺隆,醚磺隆,环丙嘧磺隆,胺苯磺隆,乙氧磺隆,啶嘧磺隆,氟啶嘧磺隆(flupyr-sulfuron),氯吡嘧磺隆,唑吡嘧磺隆,碘磺隆(iodosulfuron),mesosulfuron,甲磺隆,烟嘧磺隆,氟嘧磺隆,氟磺隆,吡嘧磺隆,砜嘧磺隆,甲嘧磺隆,磺酰磺隆,噻吩磺隆,醚苯磺隆,苯磺隆,氟胺磺隆,三氟啶磺隆(trifloxysulfuron)和三氟甲磺隆;

[0052] 解草酸(cloquintocet)除草安全剂比如解草酯*;

[0053] PGR,其是农业化学品与分子复合剂的固体复合物比如环丙烯分子包封试剂复合物,例如, α -环糊精与1-甲基环丙烯的复合物。通常,必须保护1-甲基环丙烯免于与水接触以防止活性成分自其分子笼快速释放;

[0054] 噻虫嗪(如果水相呈碱性)。

[0055] 例如,在其中1-甲基环丙烯包封在分子包封试剂中的制备复合物的一种方法中,将1-甲基环丙烯气体鼓泡通过 α -环糊精的水溶液,所述复合物首先自其沉淀然后过滤分离。通过上述方法制得的复合物以固体形式分离、干燥和储存,例如作为含有活性成分的粉末,其用于随后加入本发明分散液浓缩物。

[0056] 按照本发明适于用在连续相a)中的农业化学品活性成分的实例包括,但不限于:杀真菌剂比如嘧菌酯,百菌清,嘧菌环胺,苯醚甲环唑,咯菌腈,双炔酰菌胺,啶氧菌酯,丙环唑,吡唑醚菌酯,戊唑醇,噻菌灵和肟菌酯;除草剂比如乙草胺,甲草胺,莠灭净,莎稗磷,莠去津,唑啶草酮,乙丁氟灵,呋草黄,地散磷,双苯嘧草酮,吡草酮,溴丁酰草胺,溴酚肟,溴苯腈,丁草胺,氟丙嘧草酯,抑草磷,仲丁灵,丁草敌,唑草胺,双酰草胺,氯草敏,氯苯胺灵,氯酞酸-二甲酯,氯硫酰草胺,吡啶酮草酯,环庚草醚,异噁草酮,氯甲酰草胺,氯酯磺草胺,氰草津,环草敌,甜菜安,敌草净,敌草腈,吡氟酰草胺,哌草丹,二甲草胺,异戊乙净,二甲吩草胺,精二甲吩草胺,氨氟灵,特乐酚,双苯酰草胺,氟硫草定,茵草敌,戊草丹,乙丁烯氟灵,乙氧呋草黄,乙氧苯草胺,噁唑禾草灵-乙酯,精噁唑禾草灵-乙酯,四唑酰草胺,麦草氟-甲酯,精麦草氟-异丙酯,异丙吡草酯,氯乙氟灵,氟噻草胺,氟烯草酸-戊酯,丙炔氟草胺,氟咯草酮,氟胺草唑,茚丁酯,氟啶草酮,呋草酮,噻草酸甲酯,茚草酮,异噁酰草胺,异噁唑草酮,环草定,利谷隆,苯噻酰草胺,硝磺草酮,苯噻草酮,吡唑草胺,甲基苯噻隆,甲基杀草隆,吡喃隆,异丙甲草胺,磺草唑胺,甲氧隆,噻草酮,禾草敌,萘丙胺,敌草胺,草不隆,氟草敏,坪草丹,氨磺乐灵,丙炔噁草酮,噁草酮,乙氧氟草醚,克草敌,二甲戊灵,甲氯酰草胺,pethoxamid,环戊噁草酮,甜菜宁,唑啉草酯,哌草磷,丙草胺,氨氟乐灵,氟唑草胺,扑灭通,扑草净,毒草胺,敌稗,扑灭津,苯胺灵,异丙草胺,炔苯酰草胺,苄草丹,吡草醚-乙酯,双唑草腈,吡唑特,苄草唑,稗草丹,吡草特,嘧草醚-甲酯,二氯喹啉酸,环草隆,西玛津,西草净,精异丙甲草胺,磺草酮,甲磺草胺,牧草胺,丁噻隆,特草定,特丁通,特丁津,特丁净,噻吩草胺,噻唑烟酸,噻二唑草胺,禾草丹,仲草丹,野麦畏,草达津,氟乐灵,和灭草敌;除草安全剂比如解草嗪,烯丙酰草胺,解草唑-乙酯,解草啶,解草胺,氟草肟,解草噁唑,双苯噁唑酸-乙酯,吡唑解草酸(mefenpyr);吡唑解草酸的碱金属、碱土金属、铊或铵阳离子盐;吡唑解草酯和解草腈;杀昆虫剂比如阿维菌素,噻虫胺,甲氨基阿维菌素苯甲酸盐,精高效氯氟氰菊酯,吡虫啉,高效氯氟氰菊酯,氯菊酯,苄呋菊酯和噻虫嗪。

[0057] 本发明的一种实施方式包括用于这样制备如本文所一般描述的非水分散液浓缩物的方法：将对水敏感的活性成分分散在适宜的水不可混溶液体（油 / 溶剂）中，然后将包含对水敏感的活性成分的该水不可混溶液体机械地乳化于适宜的含有胶状固体的基本上可与水混溶的液体（溶剂）中，以形成本发明的非水分散液浓缩物。

[0058] 本发明的其它方面包括预防或抗击病虫害侵染植物种类或动物的方法，通过用适宜的液体载体比如水或液体肥料稀释一定量的浓缩物组合物来调节植物生长的方法，以及向希望的植物、树、动物或处所施用的方法。在喷雾施用设备中，本发明的配制剂还可以在连续流装置中与水合并，从而不需要用于稀释产品的贮槽。

[0059] 非水液体分散液浓缩物组合物能够方便地储存在容器中，自该容器倾倒或泵送所述组合物，或者在施用之前向该容器加入液体载体。

[0060] 本发明的非水液体分散液浓缩物组合物的优势包括：经拓展时间段的贮藏 - 稳定性，例如在室温下 6 个月或更长；因为用水或其它液体载体进行稀释，所以使用者可以进行简单处理以制备施用混合物；减少的对水敏感的活性成分的降解；在贮藏期间或在稀释时乳液微滴尺寸的可忽视的变化；仅用少许搅动就能容易地使组合物再悬浮或再分散和 / 或在用肥料溶液稀释以制备施用混合物的情况下乳液不易融合。

[0061] 本发明的组合物的施用率取决于许多因素，包括例如选择使用的活性成分，生长待抑制的植物的身份，选择使用的配制剂以及化合物将用于叶还是根摄取。然而，作为一般指导，适宜的施用率是 1 至 2000g 活性成分每公顷，尤其是 2 至 500g 活性成分每公顷。对于 1- 甲基环丙烯和植物生长调节剂，用量为约 0.1 至 50g 每公顷。

[0062] 在一种实施方式中，用于本发明组合物中的农业化学活性成分的适宜用量可与含有所述活性物的产品的现有产品标记所提供的已知用量比拟。例如，商标 **Quadris**[®] 嘧菌酯能够以 112g 至 224g 活性成分 / 公顷的量施用而商标 **Quilt**[™] 嘧菌酯 (75g/L) / 丙环唑 (125g/L) 预混料能够以 0.75-1.5L / 公顷的量施用。

[0063] 在本发明的一种实施方式中，组合物包含不溶于水的农业化学品与分子复合剂的固体复合物形式的活性成分并且该对水敏感的固体相被分散在不与水混溶的液体（溶剂 / 油）中，该液体本身分散在连续的基本可与水混溶的液相中，从而形成油包固体式乳液，所述油乳液本身被上述胶状固体所稳定化。

[0064] 在本发明的一种实施方式中，可以存在又一组分控制在使用之前用来稀释组合物的水的 pH。尤其是，如果胶状固体具有表面酸性基团，则可以存在酸性组分，或如果胶状固体具有表面碱性基团，则可以存在碱性组分。

[0065] 如果存在不溶于水的固体农业化学活性物质，则可以将固体活性成分研磨为所希望的颗粒尺寸。固体可以以无水状态用气动磨或其它适宜的设备进行研磨，或者可以将其在不与水混溶的液体（油 / 溶剂）中与可溶于溶剂的表面活性剂根据需要进行研磨，以实现所希望的颗粒尺寸。颗粒尺寸可以是约 0.2 至约 20 微米，适宜地约 0.2 至约 15 微米，更适宜的约 0.2 至约 10 微米的平均颗粒尺寸。

[0066] 如本文所用，术语“农业化学地有效量”意指这样的农业化学品活性化合物量，其不利地控制或调节靶标病虫害或调节植物生长 (PGR)。例如，在除草剂的情况下，“除草有效量”是足以防治或改变植物生长的除草剂的量。防治或改变效果包括从自然发育的所有偏离，例如灭除、阻滞、叶灼伤，白化、矮化等。术语植物是指植物的全部物理部分，包括种子、

幼苗、苗木、根部、块茎、茎部、茎秆、叶子和果实。在杀真菌剂的情况中，术语“杀真菌剂”意指灭除或物质上抑制真菌生长、增殖、分化、繁殖、传播的物质。如本文所用，与杀真菌化合物有关的术语“杀真菌有效量”或“有效防治或减少真菌的量”是会灭除或物质上抑制显著数量的真菌生长、增殖、分化、繁殖、传播的量。如本文所用，术语“杀昆虫剂”、“杀线虫剂”或“杀螨剂”意指灭除或物质上分别抑制昆虫、线虫或螨类的生长、增殖、繁殖、传播的物质。杀昆虫剂、杀线虫剂或杀螨剂的“有效量”是会灭除或物质上抑制显著数量的昆虫、线虫或螨类生长、增殖、繁殖或传播的量。

[0067] 在一方面中，如本文所用，“调节（植物）生长”，“植物生长调节剂”，PGR，“调节”或“修饰”包括下述植物反应；细胞伸长的抑制，例如茎干高度和节间距离的减少，茎干壁的强化，从而增加对倒伏的抵抗；观赏植物的密实生长，用于品质改善植物的经济生产；促进更佳的结果；增加子房数量以提高产量；促进组织形成的衰老，使得果实脱离；在秋季使苗圃和观赏植物灌木和树脱叶，用于灰泥订购（marl-order）业务；使树脱叶以打断感染的寄生链；加速熟化，以通过将收获缩减至一至两次采收来规划收获并打断有害昆虫的食物链。

[0068] 一种熟知的PGR和乙烯-结合抑制剂是1-甲基环丙烯（MCP）。1-甲基环丙烯阻止来自乙烯的信号在植物中引发应激反应并且其通过抑制感知来抑制植物或植物部分（例如果实和花卉）对乙烯的敏感性。因而，在又一方面，“调节（植物）生长”，“植物生长调节剂”，“PGR”，“调节”或“修饰”也包括将根据本发明所定义的组合物用于增加农业植物的产量和/或改善农业植物的活力。根据本发明的一种实施方式，本发明组合物用于对农业植物应激因素的改善的耐受，所述应激因素是比如真菌，细菌，病毒和/或昆虫和逆境因素比如炎热逆境，营养逆境，寒冷逆境，干旱逆境，UV逆境和/或盐逆境。

[0069] 选择施用量以提供本发明组合物的希望水平的农药活性对本领域普通技术人员来说是常规手段。施用量将取决于下述因素：比如病虫害压力水平，植物条件，气候和生长条件以及所述农业化学活性成分的活性和任何适用的标记用量限制。

[0070] 本发明也涉及液体农业化学品乳液组合物，其包含

[0071] a) 连续的基本可与水混溶的非水液相，任选地包含至少一种农业化学活性成分，以及任选地包含至少一种酸性或碱性组分；

[0072] b) 分散的不与水混溶的非水液相，其包含至少一种基本上对水敏感的农业化学活性成分，其是固体但溶于分散相中存在的油性液体，是固体并且分散在分散相中，或者是农业化学品与分子复合剂的固体复合物并且分散在分散相中；和

[0073] c) 分布在分散相与连续相之间的界面的至少一种胶状固体。

[0074] 本发明的又一方面涉及用于在处所抗击病虫害或调节植物生长的稀释含水喷雾组合物，其包含

[0075] a) 连续水相，其以足以在喷雾组合物中获得各活性成分的所希望的最终浓度的量包含适宜的液体载体比如水或液体肥料；

[0076] b) 分散的不与水混溶的液相，其包含至少一种对水敏感的农业化学活性成分，其是固体但溶于分散相中存在的油性液体，是固体并且分散在分散相中，或者是农业化学品与分子复合剂的固体复合物并且分散在分散相中；

[0077] c) 分布在分散相与水相之间的界面的至少一种胶状固体；和

[0078] d) 任选地,至少一种分散、溶解或乳化在水相中的农业化学活性成分;和

[0079] e) 任选地,溶于水相以分别降低或提高 pH 的至少一种酸性或碱性组分。

[0080] 在又一实施方式中,本发明涉及用于超低体积 (ULV) 施用的稀释农药和 / 或 PGR 组合物,其包含:

[0081] a) 连续相,其包含具有大于 55°C 的闪点的载体溶剂,其量足以在 ULV 组合物中获得各活性成分的所希望的最终浓度;

[0082] b) 分散的不与水混溶的液相,其包含至少一种对水敏感的农业化学活性成分,其是固体但溶于分散相中存在的油性液体,是固体并且分散在分散相中,或者是农业化学品与分子复合剂的固体复合物并且分散在分散相中;

[0083] c) 分布在分散相与连续相之间的界面的至少一种胶状固体。

[0084] 本发明也涉及用于在有用植物作物中抗击或预防病虫害或调节所述作物生长的方法,所述方法包括:

[0085] 1) 用浓缩物组合物处理所希望的区域,比如植物,植物部分或其处所,所述浓缩物组合物包含:

[0086] a) 连续的基本可与水混溶的非水液相,任选地包含至少一种农业化学活性成分,以及任选地包含至少一种酸性或碱性组分;

[0087] b) 分散的不与水混溶的液相,其包含至少一种对水敏感的农业化学活性成分,其是固体但溶于分散相中存在的油性液体,是固体并且分散在分散相中,或者是农业化学品与分子复合剂的固体复合物并且分散在分散相中;和

[0088] c) 分布在分散相与连续相之间的界面的至少一种胶状固体;或者

[0089] 2) 将浓缩物组合物,如果必需,稀释于适宜载体比如水、液体肥料或具有大于 55°C 闪点的载体溶剂中,其量足以获得各活性成分 (a. i.) 的所希望的最终浓度;然后,用稀释喷雾剂或 ULV 组合物处理所希望的区域,比如植物、植物部分或其处所。

[0090] 术语植物是指植物的全部物理部分,包括种子、幼苗、苗木、根部、块茎、茎部、茎秆、叶子和果实。术语处所是指其中植物正生长或期望生长的地点。

[0091] 根据本发明的组合物适于农业中常规使用的全部施用方法,例如出苗前施用,出苗后施用和种衣剂。根据本发明的组合物适于出苗前或出苗后施用至作物区域。

[0092] 根据本发明的组合物特别适于在有用植物的作物中抗击和 / 或预防病虫害或者用于调节所述植物的生长。优选的有用植物的作物包括油菜 (canola), 禾谷类比如大麦、燕麦、黑麦和小麦,棉花,玉米,大豆,糖用甜菜,果实,浆果,坚果,蔬菜,花卉,树,灌木和草坪。本发明的组合物中所用的组分能够以本领域技术人员已知的各种方式以各种浓度施用。组合物的施用率将取决于待防治的特定类型的病虫害,需要的防治程度,以及施用时机和施用方法。

[0093] 作物还被理解为包括通过常规育种方法或通过基因工程使其耐受除草剂或多类除草剂 (例如 ALS-、GS-、EPSPS-、PPO-、ACC 酶和 HPPD- 抑制剂) 的那些作物。已通过常规育种方法使其耐受咪唑啉酮类如甲氧咪草烟的作物的实例是 **Clearfield®** 夏季油菜 (canola)。通过基因工程方法使之耐受除草剂的作物实例包括抗草甘膦和抗草铵膦的玉米品种,该品种可根据商品名 **RoundupReady®** 和 **LibertyLink®** 购得。

[0094] 作物还被理解为通过基因工程方法使其对有害昆虫有抗性的那些,例如 Bt 玉米(对欧洲玉米螟有抗性)、Bt 棉花(对棉铃象有抗性)以及 Bt 马铃薯(对马铃薯叶甲有抗性)。Bt 玉米的实例是 **NK®**(Syngenta Seeds) 的 Bt 176 玉米杂交种。该 Bt 毒素是由苏云金杆菌 (*Bacillus thuringiensis*) 土壤细菌天然形成的蛋白。毒素或能合成这种毒素的转基因植物的实例描述于 EP-A-451878、EP-A-374753、WO 93/07278、WO 95/34656、WO 03/052073 和 EP-A-427529 中。含有一种或多种编码杀虫抗性和表达一种或多种毒素的基因的转基因植物实例是 **KnockOut®**(玉米)、**Yield Gard®**(玉米)、**NuCOTIN33B®**(棉花)、**Bollgard®**(棉花)、**NewLeaf®**(马铃薯)、**NatureGard®**和 **Protexcta®**。植物作物或其种子材料两者都可以对除草剂有抗性,而且同时对昆虫取食有抗性(“叠加的”转基因事件)。例如,种子可以具有在表达杀虫 Cry3 蛋白的同时还耐受草甘膦的能力。

[0095] 作物还被理解为是通过常规育种方法或基因工程方法得到并包含所谓的输出特性(例如改善的贮藏稳定性、更高的营养价值和改善的味道)的那些。

[0096] 其他有用植物包括草坪草例如高尔夫球场、草坪、公园和路边的那些,或商业生长用于草皮的那些,和观赏植物比如花卉或灌木。

[0097] 作物区域是栽培植物在其上已经生长或那些栽培植物的种子已在其中播种的土地区域,以及期望在其上生长那些栽培植物的土地区域。

[0098] 其它活性成分比如除草剂,植物生长调节剂,杀藻剂,杀真菌剂,杀细菌剂,杀病毒剂,杀昆虫剂,杀螨剂,杀线虫剂或杀软体动物剂可以存在于本发明的乳液配制剂中或者可以作为乳液配制剂的桶混伴侣加入。

[0099] 本发明的组合物可以还包含其它惰性添加剂。所述添加剂包括增稠剂,流动增强剂,润湿剂,消泡剂,杀生物剂,润滑剂,填料,漂移控制剂,沉积增强剂,助剂,蒸发阻滞剂,冷冻保护剂,昆虫引诱气味剂,UV 保护剂,芳香剂,等。增稠剂可以是可溶于水或可在水中膨胀的化合物,比如例如,黄原胶多糖化物(例如,阴离子杂多糖比如 **RHODOPOL®** 23(黄原胶)(Rhodia, Cranbury, NJ)),藻酸盐,瓜耳胶或纤维素;合成的大分子,比如聚乙二醇,聚乙烯吡咯烷酮,聚乙烯醇,修饰的纤维素类聚合物,聚羧酸酯,斑脱土,蒙脱石,锂蒙脱石,或凹凸棒石。冷冻保护剂可以是例如乙二醇,丙二醇,甘油,二乙二醇,蔗糖,可溶于水的盐比如氯化钠,山梨糖醇,三乙二醇,四乙二醇,脲,或其混合物。代表性的消泡剂是聚二烷基硅氧烷,尤其是聚二甲基硅氧烷,氟脂族酯或全氟烷基膦酸/全氟烷基膦酸或其盐及其混合物。优选的是聚二甲基硅氧烷,比如 Dow **Corning®**消泡剂 A 或消泡剂 B。代表性的杀生物剂包括 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮,可得自 **PROXEL®**GXL(Arch Chemicals)。

[0100] 本发明的组合物可以与肥料混合并仍保持其稳定性。例如,在本发明的组合物与肥料混合的情况下,它们在约一小时之后不展示任意不可逆的絮凝并且它们不显示融合倾向。肥料可以包含,例如,硫,氮,磷,和/或钾。

[0101] 本发明的组合物可以以常规农业方法使用。例如,本发明的组合物可以与水和/或肥料混合并且可以在出苗前和/或出苗后通过任意手段施用至希望的处所,所述手段是

比如飞行器喷雾槽,直接注射喷雾设备,背负式喷雾槽,畜载滴药桶,地面喷雾中所用的农用设备(例如,喷管式喷雾器,手动式喷雾器)等。所希望的处所可以是土壤,植物,等。

[0102] 本发明的分散液浓缩物一般地这样制备:将对水敏感的活性成分分散在适宜的不与水混溶的液体中,然后将包含对水敏感的活性成分的液体乳化于适宜的基本可与水混溶的液体中以形成用胶状固体作乳化剂的浓缩物。

[0103] 在一种实施方式中,分散液浓缩物这样制备:首先,将对水敏感的农业化学品加入不与水混溶的液体(油/溶剂)并用任选的不溶于水的聚合物作为分散助剂,搅拌直至活性成分完全分散/悬浮于其中。第二,将胶状固体加至连续的基本可与水混溶的液体(溶剂),将所得混合物在高剪切下用适宜的搅拌器搅拌直至胶状固体完全分散/匀化。接着,在高剪切条件下用适宜的搅拌器然后将不与水混溶的液体活性成分混合物分散在基本可与水混溶的液相中直至分散的油微滴颗粒尺寸为直径约 20 至约 100 微米。然后,将至少一种任选的乳化剂和粘度调节剂加入浓缩物。适宜的粘度调节剂包括具有高 HLB,最特别是具有大于约 12 的 HLB 的非离子表面活性剂,其大大降低浓缩物的高剪切粘度使其具有希望的处理特性。

[0104] 在某些实施方式中,如果必需,一种或多种金属配合剂或螯合剂比如 EDTA 还可以存在于分散相或连续相中,以保护农业化学品免于被在使用之前用来稀释浓缩物的水或其它液体中的金属离子介导而降解。

[0105] 在某些实施方式中,本发明的分散液浓缩物不包括一种或多种金属配合剂或螯合剂。

[0106] 在某些实施方式中,可溶于水的酸性或碱性组分还可以存在于分散相或连续相中以分别降低或提高在使用之前用来稀释分散液浓缩物的水的 pH。

[0107] 下述实例进一步说明本发明的某些方面但是不期望限制其范围。在整个该说明书和权利要求中并未另外指定的情况下,百分比是指重量。

[0108] 实施例 1

[0109] 分散相制备如下:在搅拌下将 3.4g 的 Agrimer AL22(ISP)溶于 38.6g 的 Isopar V(Exxon-Mobil),向其加入 58g 的已气动研磨为小于 10 微米的中位数颗粒直径的 α -环糊精/MCP 复合物。连续相制备如下:在高剪切下用 Turrax 转子-定子搅拌器将 4.8g 的 Aerosil R974(Evonik)分散在 136.7g 的碳酸亚丙酯中。在用 Cowles 桨片涡轮施加连续高剪切的同时,将 96g 的分散相加入以产生分散相在碳酸亚丙酯连续相中的胶体稳定化乳液。用连续低剪切实现匀化,向该乳液加入 3.4g 的 Agrimer VA5I(ISP)。用显微镜在偏振光滤光片下检查分散液浓缩物以使农业化学品的晶体可视化,经验证基本上全部农业化学品晶体都已被保留在分散相中。在小于 0.01% 的应变幅度,在 1Hz 的振荡剪切下,分散液浓缩物的储能模量经测定是 80Pa,这指出适度粘稠的流体分散液。

[0110] 实施例 2

[0111] 向来自实施例 1 的 76.7g 的分散液浓缩物加入 1.6g 的 Atlox MBA13/30(Croda), 0.16g 吐温 21(Croda) 和 0.24g Soprophor 3D33(Rhodia)。所得浓缩物具有优异的流动性并且在稀释入水中时形成细分的分散液。在小于 0.01% 的应变幅度,在 1Hz 的振荡剪切下,分散液浓缩物的储能模量经测定是 2.1Pa 而在 100% 应变幅度,在 1Hz 的振荡剪切下为 0.4Pa,这符合具有良好处理特性的流体分散液。

[0112] 实施例 3

[0113] 制备与实施例 2 中的那些相同的浓缩配制剂, 但将 Atlox MBA13/30 用 1.6g 的 Tetronic 1107 (BASF) 替换。所得浓缩物具有优异的流动性并且在稀释入水中时形成细分的分散液。

[0114] 实施例 4

[0115] 制备与实施例 2 中的那些相同的浓缩配制剂, 但将 Atlox MBA13/30 用 1.6g 的 Toximul 8320 (Stepan) 替换。所得浓缩物具有优异的流动性并且在稀释入水中时形成细分的分散液。在小于 0.01% 的应变幅度, 在 1Hz 的振荡剪切下, 分散液浓缩物的储能模量经测定是 6.7Pa 而在 100% 应变幅度, 在 1Hz 的振荡剪切下为小于 1Pa, 这符合具有良好处理特性的流体分散液。

[0116] 实施例 5

[0117] 在 122mL 玻璃小瓶中, 将大约 3mg 的 α -环糊精 /MCP 复合物粉末加至 3mL 的 0.4 重量% 的 Kinetic 表面活性剂 (Helena) 水溶液, 将小瓶用橡胶隔膜密封。在用磁力搅拌子于 80rpm 搅拌粉末悬浮液的情况下, 对顶部空间气体的等分试样进行气体色谱法分析, 监测到 1-甲基环丙烯释放入顶部空间。在搅拌 10 分钟之后, 存在的 1-甲基环丙烯的 91% 已被释放。

[0118] 实施例 6

[0119] 分散相制备如下: 在搅拌下将 2.5g 的 Agrimer AL22 (ISP) 溶于 45.1g 的 Isopar V (Exxon-Mobil), 向其加入 54.9g 的已气动研磨为中位数颗粒直径小于 10 微米的 α -环糊精 /MCP 复合物。连续相制备如下: 在高剪切下用 Turrax 转子-定子搅拌器将 3.9g 的 Aerosil R974 (Evonik) 分散入 162.4g 的碳酸亚丙酯。在用 Cowles 桨片涡轮施加连续高剪切的同时, 加入 77.5g 的分散相以产生分散相在碳酸亚丙酯连续相中的胶体稳定化乳液。用连续低剪切实现匀化, 向该乳液加入 3.75g 的 Agrimer VA5I (ISP), 然后是 2.5g 的 Rhodasurf BC-610, 然后是 1.0g 的细分粉末状 EDTA 四钠盐。在分散于水中时, 所得分散液浓缩物具有的中位数颗粒尺寸为 90 微米。如实施例 5 监测到 1-甲基环丙烯释放入顶部空间。在搅拌 15 分钟之后, 存在的 1-甲基环丙烯的 52% 已被释放, 这确认在水中激烈搅拌条件下分散液浓缩物大大抑制农业化学品的释放。

[0120] 实施例 7

[0121] 分散相制备如下: 在搅拌下将 3.75g 的 Agrimer AL22 (ISP) 溶于 82.5g 的 Isopar V (Exxon-Mobil), 向其加入 82.5g 的已气动研磨为中位数颗粒直径小于 10 微米的 α -环糊精 /MCP 复合物。连续相制备如下: 在高剪切下用 Turrax 转子-定子搅拌器将 1.4g 的 Aerosil R974 (Evonik) 分散于 82.5g 的乳酸乙酯。在用 Cowles 桨片涡轮施加连续高剪切的同时, 加入 27.5g 的分散相以产生分散相在乳酸乙酯连续相中的胶体稳定化乳液。用连续低剪切实现匀化, 向该乳液加入 1.65g 的 Agrimer VA5I (ISP) 和 0.28g 的作为细分粉末的 EDTA, 然后是 1.1g 的 Rhodasurf BC-610。所得分散液浓缩物在稀释于水中时形成中位数颗粒直径为 28 微米的细分分散液。

[0122] 实施例 8

[0123] 如实施例 7 中那样制备分散液浓缩物, 但将乳酸乙酯用三乙酸甘油酯替换。所得分散液浓缩物在稀释于水中时形成中位数颗粒直径为 121 微米的细分分散液。

[0124] 实施例 9

[0125] 如实施例 7 中那样制备分散液浓缩物, 但将乳酸乙酯用二(丙二醇)甲基醚乙酸酯替换。所得分散液浓缩物在稀释于水中时形成中位数颗粒直径为 95 微米的细分分散液。

[0126] 实施例 10

[0127] 分散相制备如下: 在搅拌下将 2.5g 的 Agrimer AL22 (ISP) 溶于 69.6g 的 Isopar V (Exxon-Mobil), 向其加入 16g 的已气动研磨为中位数颗粒直径小于 10 微米的氟啶磺隆, 16g 的已气动研磨为中位数颗粒直径小于 10 微米的莠去津和 16g 的已气动研磨为中位数颗粒直径小于 10 微米的三氟啶磺隆 (trifloxysulfuron)。连续相制备如下: 在高剪切下用 Turrax 转子-定子搅拌器将 5.25g 的 Aerosil R974 (Evonik) 分散于 189.8g 的碳酸亚丙酯中。将 105g 的分散相加入连续相, 并用 Cowles 桨片涡轮施加高剪切以产生分散相在碳酸亚丙酯连续相中的胶体稳定化乳液。用显微镜在偏振光滤光片下检查分散液浓缩物以使农业化学品的晶体可视化, 经验证基本上全部晶体都已保留在分散相中。

[0128] 实施例 11

[0129] 分散相制备如下: 在搅拌下将 2.75g 的 Agrimer AL22 (ISP) 溶于 42.25g 的 Isopar V (Exxon-Mobil), 向其加入 55g 的已气动研磨为中位数颗粒直径小于 10 微米的 α -环糊精/MCP 复合物。连续相制备如下: 在高剪切下用 Turrax 转子-定子搅拌器将 2.5g 的 Aerosil R974 (Evonik) 分散在 121.5g 的碳酸亚丙酯中。在用 Cowles 桨片涡轮施加连续高剪切的同时, 加入 70g 的分散相以产生分散相在碳酸亚丙酯连续相中的胶体稳定化乳液。用连续低剪切实现匀化, 向该乳液加入 3g 的 Agrimer VA5I (ISP), 然后是 2g 的 Toximul 8320。然后, 将分散液浓缩物划分为两份子样品。向一份子样品加入 0.5 重量% EDTA 酸而另一份留作对照。如实施例 5 监测到 1-甲基环丙烯自两份子样品释放入顶部空间, 但搅拌器速度增加至 160rpm。在搅拌 80 分钟之后, 存在的 1-甲基环丙烯的 85% 已自对照子样品释放, 而对于加入 0.5 重量% EDTA 酸的子样品, 存在的 1-甲基环丙烯仅 63% 已被释放。这确认 EDTA 酸在水中激烈搅拌条件下抑制 1-甲基环丙烯自分散液浓缩物的释放。

[0130] 尽管上文仅描述了一些本发明的示范性实施方式, 本领域技术人员将容易地理解可以对所述示范性实施方式进行许多可能的改变而实质上不偏离本发明的新教导和优势。因此, 所有上述改变都意图包括于下述权利要求所定义的本发明范围之内。