



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1964624 B

(45) 授权公告日 2010.10.27

(21) 申请号 200580016620.3

代理人 王颖煜 梁谋

(22) 申请日 2005.05.23

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

A01N 25/04 (2006.01)

60/574,354 2004.05.24 US

A01N 25/26 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2006.11.23

CN 1059634 A, 1992.03.25, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

CN 1127589 A, 1996.07.31, 全文.

PCT/US2005/017909 2005.05.23

CN 1458132 A, 2003.11.26, 权利要求书

(87) PCT申请的公布数据

1-4, 说明书第4页最后一段.

W02005/115142 EN 2005.12.08

CN 1088387 A, 1994.06.29, 全文.

(73) 专利权人 瓦伦特生物科学公司

审查员 周宇

地址 美国伊利诺伊州

(72) 发明人 Y·王 M·比奇 B·柯克帕特里克

G·克拉克 J·罗佩斯

P·沃里奥尔 B·巴尔迪

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

稳定和水溶的植物生长调节剂液体组合物及其使用方法

(57) 摘要

可溶的和稳定的液体组合物,含有选自细胞分裂素和赤霉素的植物生长调节剂,酸性增溶剂例如柠檬酸、酒石酸或羟基乙酸和溶剂;以及制备和使用公开的所述组合物的方法。所述组合物改善了溶解度、处理、稳定性、安全性以及改善了活性例如改善的植物生长、产率、果实疏果或大小调节和质量。通过加入乙氧基化的烷基醇,组合物为可溶的和稳定的。其中生长调节剂为6-苄基腺嘌呤(6-BA)或调吡脲(CPPU),乙氧基化的醇表面活性剂C12-15烷基醇是丙二醇。所述组合物还可以含有细胞分裂素例如6-苄基腺嘌呤(6-BA)或调吡脲(CPPU),通过与GA₃或GA₄A₇协同组合增加溶解度和活性,以及通过加入抗氧化剂增加储藏稳定性。将所述组合物配制成容易混合的剂型。

1. 包含植物生长调节剂和选自柠檬酸、酒石酸和羟基乙酸的酸性增溶剂的组合物,其中植物生长调节剂为细胞分裂素类或细胞分裂素类与赤霉素类的组合。

2. 权利要求 1 的组合物,其中细胞分裂素选自 6-苄基腺嘌呤和调吡脲,赤霉素为 GA3 或 GA4A7。

3. 权利要求 1 的组合物,其进一步包含丙二醇溶剂。

4. 权利要求 1 的组合物,进一步包含抗氧化剂,其中抗氧化剂选自没食子酸丙酯、促长啉、丁基化的羟基苯甲醚、丁基化的羟基甲苯和叔丁基对苯二酚及其组合。

5. 权利要求 1 的组合物,进一步包含至少一种表面活性剂,其中表面活性剂选自乙氧基化的烷基醇、磺基琥珀酸二辛酯钠盐、乙氧基化的脂肪酸、乙氧基化的植物油、乙二醇酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、乙氧基化的脱水山梨糖醇脂肪酸酯及其组合。

6. 权利要求 1 的组合物,其中植物生长调节剂为苄基腺嘌呤,增溶剂为无水柠檬酸。

7. 权利要求 1 的组合物,其中所述的组合物在水中稀释。

8. 包含 6-苄基腺嘌呤、无水柠檬酸、乙氧基化的烷基醇、没食子酸丙酯和丙二醇的组合物。

9. 权利要求 8 的组合物,含有从 1.5 至 3.0 重量百分比的 6-苄基腺嘌呤,从 1.5 至 3.0 重量百分比的无水柠檬酸,从 3.5 至 5.5 重量百分比的乙氧基化的烷基醇,从 0.05 至 0.20 重量百分比的没食子酸丙酯和从 91.00 至 93.00 重量百分比的丙二醇。

10. 权利要求 9 的组合物,含有 1.93 重量百分比 6-苄基腺嘌呤,2.0 重量百分比无水柠檬酸,4.0 重量百分比乙氧基化的烷基醇,0.1 重量百分比没食子酸丙酯和 91.97 重量百分比的丙二醇。

11. 调节植物生长的方法,包含用有效的生长调节量的权利要求 1 的组合物处理种子、土壤或植物的步骤。

12. 权利要求 11 的方法,其中所述的植物为产果实的植物。

13. 权利要求 12 的方法,其中所述的产果实的植物选自葡萄、苹果、开心果、樱桃、柠檬、酸橙、柑桔和橘子。

14. 权利要求 11 的方法,其中所述的组合物用水稀释,并喷雾施用。

15. 制备可溶的液体植物生长调节剂剂型的方法,包含以下步骤:将植物生长调节剂与选自柠檬酸、酒石酸和羟基乙酸的酸性增溶剂、抗氧化剂和溶剂混合得到均匀的混合物。

16. 包含植物生长调节剂、酸性增溶剂、乙氧基化的烷基醇表面活性剂和溶剂的组合物,其中植物生长调节剂为细胞分裂素类或细胞分裂素类与赤霉素类的组合,所述酸性增溶剂选自柠檬酸、酒石酸和羟基乙酸。

17. 权利要求 16 的组合物,其中植物生长调节剂为调吡脲,乙氧基化的烷基醇表面活性剂为 C12-15 烷基醇,溶剂为丙二醇。

18. 权利要求 17 的组合物,其中酸性增溶剂为无水柠檬酸。

19. 权利要求 18 的组合物,其中调吡脲为从 0.5 至 2.0 重量百分比,无水柠檬酸为从 0.5 至 2.0 重量百分比,C12-15 烷基醇为从 1.0 至 3.0 重量百分比,丙二醇为从 93.0 至 98.0 重量百分比。

20. 权利要求 19 的组合物,其中调吡脲为 0.84 重量百分比,无水柠檬酸为 0.5 重量百分比,C12-15 烷基醇为 1.0 重量百分比,丙二醇为 97.66 重量百分比。

稳定和水溶的植物生长调节剂液体组合物及其使用方法

发明领域

[0001] 本发明涉及可溶和稳定的液体组合物,其包括至少一种植物生长调节剂、至少一种酸性增溶剂、至少一种表面活性剂助剂和至少一种溶剂;以及制备和使用所述组合物的方法。该可溶的液体组合物有利地改善了用于喷雾施用的植物生长调节剂剂型的制备、储藏稳定性、处理者安全性和性能,由于这样的组合物在使用的稀释剂中是高度可溶的,容易被计量,可以被更高度浓缩且无尘。本发明优选的可溶液体组合物包括至少一种选自腺嘌呤细胞分裂素的植物生长调节剂、选自柠檬酸、酒石酸和羟基乙酸的酸性增溶剂、包含非离子的和/或阴离子表面活性剂共混物的稀释增溶剂和包含丙二醇的溶剂。生长调节剂优选6-苄基腺嘌呤(6-BA)。

[0002] 本发明还涉及可溶和稳定的液体组合物,包含至少一种选自苯基脲细胞分裂素的植物生长调节剂、包含非离子和/或阴离子表面活性剂共混物的稀释增溶剂和包含丙二醇的溶剂。生长调节剂优选调吡脲(CPPU)且非离子的表面活性剂优选乙氧基化的C12-15烷基醇类。

[0003] 本发明还涉及通过将细胞分裂素和赤霉素植物生长调节剂例如6-BA和/或CPPU与GA3或GA4A7联合以获得协同效果。

[0004] 发明背景

[0005] 植物生长调节剂用于影响许多植物的发育过程,包括主干伸长、萌芽、开花、休眠、性的表达、酶诱导、果实大小和品质,以及叶子和果实衰老。植物生长调节剂可以被配制至少五种不同的剂型类型:1)溶液,2)可湿粉末,3)可溶的粉末,4)片剂和5)水溶的或可分散的颗粒剂。为了使用这样的剂型,必须在常规的喷雾施用之前将它们在水溶液中稀释。每个常规类型的剂型都有缺点,所以提供改善的植物生长调节剂剂型的研究还在继续。常规剂型的缺点将参照两类重要的植物生长调节剂,赤霉素类和细胞分裂素类进行讨论,其通常作为植物生长调节剂常规剂型的代表。

[0006] 赤霉素类为一类植物生长调节剂,其是双萜酸。赤霉素类在商业上通过天然真菌 *Gibberella fujikuroi* 的发酵生产。赤霉素类以各种商标名上市,商业上用于多种果园、蔬菜作物、中耕作物和观赏植物。主要使用的赤霉素酸是GA3,以如上所述的五中形式的任何形式配制。其它常用的赤霉素类是两种的组合, (GA₄₊₇),其主要配制为在异丙醇、四氢糠醇(THFA)或丙二醇中的溶液。由于赤霉素类的双萜结构中含有双键和环内酯,它们在液体形式尤其是水中稳定性差。

[0007] 细胞分裂素类是另一类植物生长调节剂,其一般被定义为N6-取代的腺嘌呤衍生物例如玉米素、6-苄基腺嘌呤和激动素。最近,鉴定了一类新的细胞分裂素,它们有N-苯基脲取代的结构,例如调吡脲(CPPU)和赛苯隆(TDZ)。细胞分裂素在调节植物生长和发育尤其是细胞分裂中极端重要。其以各种商标名上市,商业上用于果实疏伐和大小调节以及观赏植物和花收获前和后处理。细胞分裂素在水或溶剂中具有低溶解度,在剂型中改善溶解度和在使用中稀释对获得其生物效果是重要的。

[0008] 溶液剂型

[0009] 赤霉素和细胞分裂素溶液剂型在几个方面是有缺点的。由于活性成分的低溶解度,溶液例如 6-BA 在丙二醇或 THFA 中的那些,浓度较低,由于氧化或化学降解,GA4+A7 具有有限的稳定性。结果是当前的 GA4+A7 产品具有有限的保存限期,由于其每年损失 10-15%。为了达到标签要求,对于老化的产品要求过量配制和重新制作。在当前使用的溶剂中,异丙醇和甲醇具有严重缺点,例如易燃性和毒性,导致这样的溶液在制备、包装、贴标签、运输和库存中的限制。在一些 6-BA 剂型中曾使用更强的 THFA 溶剂,但是,THFA 被认为对眼睛和皮肤具有腐蚀性。而且,细胞分裂素在丙二醇中的低溶解度,不允许制备高强度溶液剂型。这些低强度溶液剂型还要求更大的包装、更多储藏空间和更高的与运输、库存和容器处置相关的费用。由于非常低的溶解度和不合需要的水解,不可能在水溶液系统中配制赤霉素类或细胞分裂素类。赤霉素类的一些溶液剂型的实例包括 PROGIBB 4%[®]、PROVIDE[®]、PROCONE[®]、RALEX[®]、RELEASE LC[®] 和 RYZUP[®],细胞分裂素类包括 ACCEL[®] 和 REGULEX[®],赤霉素和细胞分裂素的组合包括 PROMALIN[®],所有的均可从 Valent BioSciences Corp 得到。

[0010] 粉末剂型

[0011] 可溶粉末剂型是指当与水混合时,容易在水中溶解并形成真溶液的剂型。一旦形成溶液,不要求对罐中混合物 (tank-mix) 进一步混合和搅拌。混合是指将不同物质混合的过程,通常达到均匀的状态。搅拌帮助混合过程,涉及在喷雾罐的底部带搅拌叶的轴旋转的机械过程。

[0012] 粉末赤霉素剂型的实例是 PROGIBB 2X[®],可从 Valent BioSciences Corp 得到,含有以重量计 20% 的活性成分赤霉素。可湿粉末剂型为干的精细研磨的剂型。在该剂型中,将活性成分与精细研磨的干燥载体(通常为矿物粘土)以及其它可增强粉末在水中悬浮能力的成分混合。当可湿粉末与水混合好后,形成悬浮液,然后将其通过喷雾技术施用。可湿粉末赤霉素剂型的实例包括 PROGIBB PLUS[®]、ACTIVOL10%[®] 和 RELEASE[®],所有的均可从 Valent BioSciences Corp 得到。

[0013] 可湿粉末和可溶粉末剂型的主要缺点为它们在处理过程中倾向于产生粉尘,例如当倾倒、转移或测定它们时。这种粉尘带来健康危害。而且,粉末剂型倾向于湿润困难,在加入水时溶解缓慢。因此粉末剂型在罐混中需要花费更长的时间湿润、分散和溶解。块状物或部分溶解喷雾溶液的形成将导致植物生长调节剂在罐混中不均匀的分布,其具有降低土壤性能的可能性。有时,在喷雾罐中由喷雾罐助剂导致的泡沫也可以影响可湿粉末和可溶粉末的湿润和溶解度。可湿粉末剂型还将在罐中和在喷雾的叶片和果实上留下不合需要的残留物。对于不溶的细胞分裂素,大颗粒的可湿粉末剂型作为植物生长调节剂是无效的。

[0014] 片剂剂型

[0015] 片剂剂型为预先测定剂量的传输系统。它们用于小面积或观赏目的。片剂剂型可以为泡腾剂,其经 2-10 分钟时间溶解在水中,取决于片剂的类型和大小。但是,片剂的每片中仅仅携带 0.1-1 克活性成分。对于大范围田间操作它们不是理想的。而且泡腾剂片剂高度容易吸湿,溶解缓慢且费用贵。

[0016] 水溶的或可分散的颗粒剂

[0017] 水溶的或水可分散的颗粒剂还称作可溶的或可湿颗粒剂。这种类型的剂型类似于

可湿粉末,除了活性成分被配制成 100-300 微米大小的颗粒微粒。为制备用于喷雾施用的水溶的或可分散颗粒剂,要求在搅拌下它们在水中完全溶解或分散。对于农业化学许多不同的水溶的或水可分散的颗粒剂型是已知的。例如 EP 0 252 897 和美国专利 US4, 936, 901 公开了封装的为水可分散颗粒剂型的植物生长调节剂,美国专利 US 6, 387, 388 B1 和美国专利申请公开 US 2002/0114821 A1 公开了挤出的水溶的杀虫剂,美国专利 US 5, 622, 658 公开了用于制备水可分散颗粒剂的可挤出组合物。含有 3.1% 活性成分的颗粒赤霉素剂型的实例为赤霉素 Kyowa 可溶性粉末 (Kyowa Soluble Powder), 可由日本的 Kyowa Fermentation Industry 得到。

[0018] 水溶的或可分散的颗粒剂通常具有不大于百分之八的湿度,并且当加入到水溶液中时,形成溶液或悬浮液。水溶或水可分散颗粒剂的质量高度依赖于工艺和活性成分,可以导致低收率回收,差的抗磨损性导致潜在的粉尘,高制备成本和差的分散性。一般说来,溶解的水可分散颗粒剂型的喷雾剂在被处理叶片和果实上留下不合需要的残留物。

[0019] 由于植物生长调节剂例如赤霉素类或细胞分裂素类是有效的,在施用前必须在混合罐中将活性成分溶解。另外,经过一段时间水溶的或可分散的颗粒剂会变硬,因此导致活性成分差的溶解度或分散性。某些水溶的或水可分散的颗粒剂和粉末剂型可能的问题是粉尘和结块。

[0020] 即使对于液体剂型,由于植物生长调节剂例如 6- 苄基腺嘌呤和调吡脲 (CPPU) 差的水和溶剂溶解度,要求使用 THFA 作为溶剂,在田间罐混合期间会发生活性成分的沉淀或结晶,这对植物生长调节剂活性具有不利的影 响,且对处理毒性 THFA 产物也是不利的。

[0021] 因此,提供高效能、产品安全、高度稳定和高溶解度并避免与常规剂型相关的问题的植物生长调节剂剂型是有利的。

[0022] 附图简述

[0023] 图 1. 显示与其它组合物比较,本发明代表性组合物改进的 6-BA 吸收。

[0024] 发明简述

[0025] 本发明涉及浓缩液体形式的新植物生长调节剂组合物,以及制备和使用所述组合物的方法。本发明通过使其更易溶,改善了通常不溶的植物生长调节剂,如 6- 苄基腺嘌呤 (6-BA) 或调吡脲 (CPPU), 并且通过将其与赤霉素类例如 GA3 和不太稳定的 GA4A7 (GA4+7) 联合利用其协同特征。所述组合物包含至少一种植物生长调节剂和至少一种选自柠檬酸、酒石酸和羟基乙酸的酸性增溶剂。组合物优选包括至少一种溶剂和一种表面活性剂。该液体组合物有利地改善了用于喷雾施用的植物生长调节剂剂型的处理者安全性、制备,渗透性和储藏稳定性,由于这样的组合物快速溶解或高度可溶,容易被计量,可以被更高度浓缩和无粉尘操作。优选的植物生长调节剂选自赤霉素类、茁长素类、细胞分裂素类、有机酸、乙烯合成抑制剂及其组合。更优选植物生长调节剂为细胞分裂素和 / 或赤霉素。最优选的植物生长调节剂为 6- 苄基腺嘌呤或调吡脲 (CPPU)。

[0026] 在另一个实施方案中,所述组合物包含至少一种植物生长调节剂和乙氧基化的烷基醇表面活性剂。生长调节剂优选调吡脲 (CPPU) 和乙氧基化的烷基醇表面活性剂为在丙二醇溶剂中的 C12-15 醇。

[0027] 此外,所述组合物可以进一步包含抗氧化剂。抗氧化剂可以为没食子酸丙酯、促长啉、丁基化的羟基苯甲醚、丁基化的羟基甲苯、叔丁基对苯二酚及其组合。表面活性剂可以

为乙氧基化的醇、磺基琥珀酸二辛酯钠盐、乙氧基化的脂肪酸、乙氧基化的植物油、乙二醇酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯和乙氧基化的脱水山梨糖醇脂肪酸酯及其组合。

[0028] 所述组合物还可以含有至少一种另外的成分例如助溶剂（乳酸乙酯、乳酸丁基酯、甲基脂肪酸酯或乙酰基三丁基柠檬酸酯、所有的 EPA 列表 4 中惰性的）、粘结剂、散播剂、粘附剂、系统性获得性阻力诱导剂、消泡剂、防腐剂、保湿剂、染料、紫外线防护剂、缓冲剂、载体或其组合。

[0029] 所述组合物的优选剂型包含苄基腺嘌呤、无水柠檬酸、乙氧基化的 C12-15 醇、没食子酸丙酯和丙二醇。剂型优选的重量范围为从约 1.5 至约 3.0 重量百分比的 6-苄基腺嘌呤，从约 1.5 至约 3.0 重量百分比的无水柠檬酸，从约 3.5 至约 5.5 重量百分比的乙氧基化的 C12-15 醇，从约 0.05 至约 0.20 重量百分比的没食子酸丙酯和从约 91.00 至约 93.00 重量百分比的丙二醇。

[0030] 本发明还涉及调节植物生长的方法，包含用有效生长调节量的如上所述组合物处理土壤、种子或植物的步骤。为了改善植物生长、果实、疏果、调节果实大小、开花和品质，本发明组合物可以配制成在水中稀释并喷雾施用的容易混合的剂型。植物优选带有果实的植物，例如生产葡萄、苹果、梨、桃、樱桃、柠檬、酸橙、柑桔、开心果或橘子的植物。

[0031] 本发明还涉及制备可溶液体植物生长调节剂剂型的方法，包含将植物生长调节剂、酸性增溶剂、表面活性剂、抗氧化剂和溶剂混合生产最终可溶的液体组合物的步骤。在该方法中，用于喷雾施用剂型的制备可以增强，因为增溶剂和表面活性剂产生澄清的微米或纳米颗粒大小的喷雾剂溶液，防止在使用稀释中可溶的活性成分的结晶，可以获得组合物的准确计量和快速溶解。本发明的剂型在产物溶解度、操作安全性、储藏稳定性、以及改善植物的生长、果实、疏果或调节大小和品质上是优越的。这种容易混合的组合物可以用于液体杀虫剂、除草剂和杀真菌剂剂型。

[0032] 发明详述

[0033] 我们现在已经令人惊奇地发现如果将有机酸性增溶剂例如柠檬酸、酒石酸或羟基乙酸加入到所述组合物中，植物生长调节剂的高度浓缩、可溶和稳定的液体剂型得到改善，并且如果将乙氧基化的烷基醇表面活性剂加入到所述组合物中稀释溶解度得到改善。具有改善的稀释溶解度的所述组合物优选包含 6-BA 或 CPPU 作为植物生长调节剂，以及丙二醇作为溶剂和乙氧基化的 C12-15 醇作为表面活性剂。酸性增溶剂预防活性成分在环境温度或冷却的储藏温度下结晶，由此形成更浓缩的液体剂型。可溶的液体剂型仍然是安全、稳定的和有效的。

[0034] 本文中所述的措词“植物生长调节剂”意指用于调节被处理植物生长和发育至农艺学上的成熟状态而不杀伤该植物的产品。这样的改变可能源自所述物质对植物生理过程的影响，或者源自所述物质对植物形态学的影响。这些改变还源自生理学或形态学因素的任何组合或序列。

[0035] 植物生长调节剂可以为赤霉素、茁长素、有机酸、细胞分裂素、乙烯合成抑制剂或其组合。合适的乙烯合成抑制剂包括氨基乙氧基乙烯基甘氨酸；合适的茁长素包括吲哚-3-乙酸和吲哚丁酸；合适的有机酸包括 α -萘基乙酸和合适的细胞分裂素包括 6-苄基腺嘌呤或 6-苄基氨基嘌呤 (6-BA)、调吡脲 (CPPU)、赛苯隆 (TDZ) 和 6-糠基氨基嘌呤 (kinetin)。

[0036] 在本发明的剂型中,表面活性剂可以被用作某些植物生长调节剂的润湿剂、助溶剂和渗透剂。合适的表面活性剂包括非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和两性的表面活性剂。非离子表面活性剂包括乙氧基化的烷基醇例如 TOMADOLS[®]、乙氧基化的植物油例如 AGNIQUE SBO[®] (大豆)、CSO(蓖麻)和 RSO(油菜籽)、乙氧基化的脱水山梨糖醇酯例如 EMSORB[®]、TWEEN[®]和 T-MAZE[®];脱水山梨糖醇脂肪酸酯例如 SPAN[®]和 ALKAMUL[®];蔗糖和葡萄糖酯及其衍生物例如 MAZON[®]、RHEOZAN[®]和 GLUCOPON[®];乙氧基化的醇例如 TRYCOL[®]、BRIJ[®]、ARMIX[®]、TERGITOL[®]和 PLURAFAC[®];乙氧基化的烷基苯酚例如 IGEPAL[®]、MACOL[®]和 TRITON[®];乙氧基化的脂肪胺例如 TRYMEEN[®]和 ETHOMEEN[®];乙氧基化的脂肪酸例如 EMEREST[®]、ALKAMUL[®]和 TRYDET[®];乙氧基化的脂肪酯例如 ALKAMUL[®]和 ATLAS G[®];脂肪酸例如 ATLASG-1556[®];甘油酯例如 MAZOL GMO[®];乙二醇酯例如 GLYCOLSEG[®];基于羊毛脂的衍生物例如 AMERCHOL CAB[®];甲基酯例如 OLEOCAL ME[®];单甘油酯和衍生物例如 ETHOSPERSE G-26[®];丙氧基化的和乙氧基化的脂肪酸例如 ANTAROX AA-60[®];乙烯氧化物和丙烯氧化物的嵌段共聚物例如 PLURONIC[®]或 SURFONIC[®];基于硅酮的表面活性剂例如 SILWET[®]、BREAKTHRU[®]和有机硅表面活性剂与非离子或离子表面活性剂的混合物;聚糖类、丙烯酰胺和丙烯酸的共聚物;和乙炔二醇衍生物例如 SURFYNOL 104[®]或三苯乙炔基苯酚例如特别是 SOPROPHOR[®]。

[0037] 目前优选的非离子表面活性剂家族为 C9 至 C15 链长的乙氧基化的烷基醇 (TOMADOL 25-7, 1-7 或 91-6[®])。非离子表面活性剂例如天然乙氧基化的醇 (BRIJ[®]) 和植物油 (AGNIQUE[®]) 目前也是优选的。合适的阴离子表面活性剂包括磷酸酯例如 EMPHOS[®]和 RHODAFAC[®];二烷基磺基琥珀酸酯例如 MONAWET[®]、N-酰基 ED3A 螯合表面活性剂 (Hampshire) 和 N-酰基肌氨酸 (Hamposyl)。

[0038] 如上所用的表面活性剂的商标名通常为 一类或系列表面活性剂的通用名。因此,提及商标名的地方,包括该商标名在内的产品家族中的任何表面活性剂都是合适的。

[0039] 剂型的其它成分可以包括另外的表面活性剂、共溶剂、染料、紫外防护剂、抗氧化剂、消泡剂或其它利于产品操作和施用的成分。

[0040] 还预期本发明容易混合的组合物可以用在其它活性成分例如除草剂、杀真菌剂、杀虫剂、杀线虫剂、生物化学杀虫剂、植物生成的杀虫剂(植物性药材)或植物营养物中。

[0041] 目前优选的组合物含有工业级活性成分赤霉素。优选的工业级活性成分赤霉素为 GA3,因为它是在农业上使用最广泛的植物生长调节剂,尽管可以使用其它赤霉素包括但不限于 GA4 或 GA7、GA4A7,以及 GA3 或 GA4A7 与 6-BA 或 CPPU 的组合。

[0042] 目前优选的组合物包括从约 1.5 至约 3.0 重量百分比的 6-苄基腺嘌呤,从约 1.5 至约 3.0 重量百分比的无水柠檬酸,从约 3.5 至约 5.5 重量百分比的乙氧基化的 C12-15 醇,从约 0.05 至约 0.20 重量百分比的没食子酸丙酯和从约 91.00 至约 93.00 重量百分比的丙二醇。

[0043] 目前优选的组合物包括从约 0.5 至约 2.0 重量百分比的 CPPU,从约 0.5 至约 2.0 重量百分比的无水柠檬酸,从约 1.0 至 3.0 重量百分比的乙氧基化的 C12-15 醇和从约 93.0

至 98.0 重量百分比的丙二醇。

[0044] 使用方法

[0045] 赤霉素为已知的植物生长调节剂。例如美国专利 US 4,242,120 公开了赤霉素与低分子量碳水化合物例如糖类、葡萄糖、果糖或麦芽糖的非喷雾组合以刺激果实；和美国专利 US 5,163,993 公开了将赤霉素和表面活性剂的组合，用于稀疏葡萄果丛。

[0046] 上面所述的剂型可以用于调节产果实植物、产蔬菜的植物、中耕作物、蔬菜作物、草或树的生长。使用剂型的益处根据被处理果实的类型而不同。例如对于葡萄，用该剂型处理可以导致果丛伸长、变稀疏和更大的葡萄果。在柑桔、柠檬、酸橙和橘子中，该剂型可以导致外壳老化的延迟，并减少病症例如外壳颜色变深、水样斑点、变粘或难看的表面、外壳膨胀或在压力下破裂。在樱桃中，该剂型可以被有利地用于生产更大、颜色更鲜艳和 / 或更结实的果实。

[0047] 优选将剂型在水中稀释，喷雾到被处理的植物或树上。通过常规的地面或空中设备可以进行喷雾。喷雾体积根据果树或庄稼、生长阶段和气候条件而变化。范围可以为 5 加仑至 300 加仑 / 英亩或更高。通过压力喷雾施用设备目前优选的范围为 100 至 250 加仑 / 英亩。为制备用于施用的剂型，将罐用水充至半满，随后通过喷雾加入助剂，然后加入植物生长调节剂，随后加入更多的水，在实际喷雾前至少混合 15 分钟。

[0048] 或者，可以将剂型与颗粒状的肥料一起或不与颗粒状的肥料一起，直接施用于土壤（其中植物将要生长或正在生长），用于改善庄稼的生长和维护。

[0049] 而且，可以将剂型施用给种子，以获得相同的效果。种子可以尤其为大米或稻谷、紫花苜蓿、棉花、高粱、大豆、玉米或其它蔬菜、观赏禾草或草坪和牧草的种子。

[0050] 植物生长调节剂的浓度根据被处理果实的类型、场所的特点和希望的结果而变化。通常，所述组合物可以以田地比例从约 0.01 至约 1.0lb 每英亩；优选比例从约 0.02 至约 .5lb 每英亩，以及最优选比例从约 0.02 至约 .2lb 每英亩。例如使用 6-BA 田间喷雾比例可以为约 38-75g/100 加仑每英亩，对于葡萄使用 CPPU 可以为约 4-8g/250 加仑每英亩。

[0051] 单次施用可以是足够的，尽管取决于特定的果实和希望的结果，多次施用也可以进行。

[0052] 本文中所用的术语“植物”包括产果实的植物、产蔬菜的植物、中耕作物、蔬菜作物、草和树。

[0053] 果实可以为葡萄、樱桃、柠檬、酸橙、柑桔、葡萄柚、草莓、菠萝、核果、苹果、梨、桃、蓝莓、开心果或橘子。中耕作物可以为棉花、大豆、玉米、甘蔗或大米等。蔬菜植物可以为莴苣、朝鲜蓟、芹菜、胡椒等。草可以为百喜草 (Bahagrass) (*Paspalum notatum* Flugge)、翦股颖 (Bentgrass) (*Agrostis* L)、狗牙根 (Bermudagrass) (*Cynodon dactylon* L)、近缘地毯草 (Carpetgrass) (*Axonopus affinis* Chase)、草地早熟禾 (Kentucky bluegrass) (*Poa pratensis* L)、加拿大早熟禾 (Canada Bluegrass) (*Poa compressa* L)、野牛草 (Buffalograss) (*Buchloe dactyloides* (Nutt.) Englem.)、羊茅 (Fescuegrasses) (*Festuca*)、意大利黑麦草 (annual Rye grass) (*Lolium multiflorum* Lam.)、多年生黑麦草 (perennial Rye grass) (*Lolium perenne* L)、奥古斯丁草 (Saint augustinegrass) (*Stenotaphrum secundatum* Kuntze)、日本结缕草 (Japanese lawngrass) (*Zoysia japonica* Steud.)、百足草 (Centipedegrass) (*Eremochloa ophiuroides* (Munro) Hack)、其它用于居

住地或商业建设的草坪草等。

[0054] 从下列非限制性代表性的实施例中将会更清楚地理解本发明。当然,不局限于具体实施方案和本文所描述的操作方式,可能想象出许多细节上的变化而不脱离本发明的范围。

[0055] 提出下述实施例是为了描述优选实施方案和本发明的用处,无意于限制本发明,除非在所附权利要求中另外指明。

[0056] 实施例 1

[0057] 以 500 升批量大小(以重量计 523kg),通过热交换器将 480.9kg 丙二醇溶剂转移至混合罐中,将溶剂加热至 40-45°C。同时在混合罐中,加入 10.1kg 6-BA 工业级粉末(98.5%活性成分)、10.5kg 柠檬酸粉末和 0.5kg 没食子酸丙酯粉末(TENOX PG®)。搅拌混合物直至所有的粉末完全溶解。然后加入 21kg 乙氧基化的 C12-15 醇表面活性剂(TOMADOL 25-7®)。将所有物料再混合 10-20 分钟至完成配制。

[0058] 实施例 2

[0059] 实施例 2 证明通过在丙二醇中加入可溶的有机酸增加 6-BA(N6-苄基腺嘌呤)的溶剂溶解度,并改善 6-BA 和 CPPU(调吡脲或 N-(2-氯-4-吡啶基)-N-苯基脲)在带有低刺激性(皮肤和眼睛)表面活性剂(乙氧基化的烷基醇或/和磺基琥珀酸二辛酯钠盐)和柠檬酸增溶剂剂型中的水稀释稳定性。得到如下表 1 所示的含有 6-BA 或 CPPU 和酸/表面活性剂组合的可溶、稳定、安全和容易混合的剂型。

[0060] 表 1

[0061] 6-BA 和 CPPU 在 20°C 的溶剂溶解度

[0062]

100 g 溶剂	有机酸	6-BA	CPPU
丙二醇	-	1.5 g	-
丙二醇	2 g 柠檬酸	2.4 g	-
丙二醇	2 g 酒石酸	2.5 g	-
丙二醇	-	-	7 g
碳酸丙烯酯 (propylene carbonate)	-	-	6 g
丙二醇正丙基醚	-	-	10 g

[0063] VBC-30001 和 ABG-3207 细胞分裂素产品的组合物、储藏和稀释稳定性

[0064]

成分, wt%	VBC-30001	ABG-3207	功能
6-苄基腺嘌呤 (98.5%)	1.93	-	活性
调吡脲 (96.9%)	-	0.84	活性
柠檬酸, 无水	2.0	0.5	增溶剂
乙氧基化的烷基醇	4.0	1.0	增溶剂
没食子酸丙酯	0.1	-	抗氧化剂
丙二醇	91.97	97.66	溶剂

[0065] *VBC-30001 为 1.9% 6-BA 液体和 ABG-3207 为 .8% CPPU 液体。

[0066]

储藏稳定性	65-022-VB lot	51-004-VB lot
最初	1.90% 6-BA	0.87% CPPU
12 mo./25 C	1.89	0.84
12 mo/25-40 C	1.88	0.89

[0067] 在 342ppm 硬水中在 ~ 23C 的稀释稳定性

[0068]

剂型	最初	24 hr
VBC-30001		
2.5% (450 ppm 6-BA)	可溶的 (澄清的)	可溶的 (澄清的)
ABG-3207		

[0069]

2.5% (200ppm CPPU)	可溶的 (浅蓝色)	可溶的 (浅蓝色)
--------------------	-----------	-----------

[0070] *报导 6-BA 和 CPPU 在 25°C 水中溶解度分别为 60 和 39ppm。细胞分裂素的完全溶解或亚微米混悬剂 (浅蓝色) 对于获得在施用中的最佳 PGR 活性是重要的。

[0071] 表 1 表明 6-苄基腺嘌呤 (6-BA) 和 CPPU (调吡脲或 N-(2-氯-4-吡啶基)-N-苄基脲) 在 20°C 的溶剂溶解度。使用 100g 溶剂。溶剂或者为丙二醇、碳酸丙烯酯或为丙二醇正丙基醚。只有 1.5g 6-BA 保持单独溶解在丙二醇中。如果将 2g 柠檬酸加入到丙二醇中, 有 2.4g 6-BA 保持溶解。如果将 2g 酒石酸加入到丙二醇中, 有 2.5g 6-BA 保持溶解。CPPU 在丙二醇、碳酸丙烯酯和丙二醇正丙基醚中分别保持溶解 7g、6g 和 10g。因此, 通过在丙二醇中加入柠檬酸或酒石酸, 6-BA 的溶解度增加。称作 VBC-30001 和 ABG-3207 的剂型分别含有 6-BA 和调吡脲, 以及柠檬酸、C12-15 乙氧基化的烷基醇、没食子酸丙酯和丙二醇。显示了每个成分的重量百分比。在 25°C 或 25-40°C 的热带条件下 12 个月后, 两种剂型 (对 VBC-30001 批号为 65-022-VB 和对 ABG-3207 批号为 51-004-VB) 的储藏稳定性是高的。两种剂型的稀释稳定性数据显示在 342ppm 硬水中在约 23°C 在放置 24 小时后有 450ppm 的 6-BA 和 200ppm 的 CPPU 保持溶解。

[0072] 对于 ABG-3207 (第 IV 类) 和 VBC-30001 (温和的皮肤 & 眼睛刺激性, 第 III 类)

显示出低的皮肤、眼睛敏感性或吸入毒性。两种剂型采用 EPA 列表 3 或 4 的惰性物质。在这些研究中既没有使用易燃的 IPA, 也没有使用毒性的 THFA。

[0073] 表 1 还显示本发明植物生长调节剂组合物优选剂型。称作 VBC-30001 的剂型含有 1.93 重量百分比的工业级苄基腺嘌呤 (98.5% 活性成分)、2.00 重量百分比的柠檬酸 (增溶剂)、4.00 重量百分比的乙氧基化的醇 (表面活性剂助剂)、0.10 重量百分比的没食子酸丙酯 (抗氧化剂) 和 91.97 重量百分比的丙二醇 (溶剂)。目前优选的组合物包括从约 1.5 至约 3.0 重量百分比的 6-苄基腺嘌呤, 从约 1.5 至约 3.0 重量百分比的无水柠檬酸, 从约 3.5 至约 5.5 重量百分比的乙氧基化的醇, 从约 0.05 至约 0.20 重量百分比的没食子酸丙酯和从约 91.00 至约 93.00 重量百分比的丙二醇。称作 ABG-3207 的剂型含有 0.84 重量百分比的工业级 CPPU (96.9% 活性成分), 0.5 重量百分比的无水柠檬酸, 1.0 重量百分比的乙氧基化的醇和 97.66 重量百分比的丙二醇。

[0074] 实施例 3

[0075] 表 2

[0076] 活性改善: 在没有西维因杀虫剂 (2000 田地试验) 下 100-150ppm 6-BA 喷雾剂改善了苹果疏果 / 大小调节

[0077]

VBC-30001 比例	平均%疏果率	平均%大小增加
100ppm 150ppm	25.4 29.6	18.5 18.1

[0078] 表 2 显示 100ppm 或 150ppm 6-BA 喷雾剂的活性改善作用。两种剂型改善苹果疏果 / 大小调节, 而在 2000 田间试验中显示没有 SEVIN® (西维因) 杀虫剂。在类似的研究中, 发现使用剂型 ABG-3207 比其它剂型 (工业级 CPPU/IPA) 具有更好的葡萄大小调节作用。

[0079] 实施例 4

[0080] 图 1 显示来自本发明的组合物 (剂型 VBC-30001 被称作“B”) 的 C14 放射性标记的 6-BA 在苹果叶子上的吸收, 比被称作“A”和“C”的组合物优越。

[0081] 将相等量的组合物 A、B 或 C (含有放射性标记的 6-BA) 单独施用给苹果叶子, 从叶子的切片例如从吸收 24 小时后叶子上切下来的圆盘或条中测定吸收的量。还将对照与组合物 A、B 和 C 比较。将叶子用水冲洗, 将没有吸收在叶子中的放射性标记 6-BA 的量测定和定量 (左边的条被称作“冲洗”)。在叶子中吸收的放射性标记 6-BA 的量从由叶子上切割下来的圆盘和条中测定和定量 (右边的条被称作“未冲洗”)。对每个组合物、对照和平均值 (除了从“C”中漏做一个试验, 从“B”中漏做三个试验) 试验六次。图 1 显示本发明组合物中的 6-BA, 与组合物“A”和“C”比较, “B”以更显著高的水平被吸收 (未冲洗)。本发明组合物中没有被吸收的 6-BA 的量 (冲洗) 比其它组合物中该值显著更低。

[0082] 应当相信植物生长调节剂例如 6-BA 和 CPPU, 与有机酸例如柠檬酸以及与表面活性剂结合, 在稀释剂中的溶解产生小颗粒大小 (微米颗粒或纳米颗粒), 用于改善吸收或渗透。高溶解率的小颗粒大小对水溶性活性成分或药物的活性是重要的。

[0083] 实施例 5

[0084] 下表 3 显示了可能容易混合的植物生长剂剂型, 其包括至少一种植物生长调节剂、酸和表面活性剂和抗氧化剂。剂型 VBC-30009 含有 1.9% 6-BA、2.0% GA4A7 和 0.45%

CPPU。剂型 YW-16-7 含有 4.5% GA₃ 和 0.42% CPPU。剂型 YW-16-9 含有 2.1% GA₃ 和 1.9% 6-BA。剂型 YW-26-1 和 YW-26-5 含有 2.1% CPPU。剂型 YW-16-4 含有 9% GA₃。显示了另外的助剂。这些剂型显示将 6-BA 和 CPPU 与 GA₃ 和 GA₄A₇ 以及在丙二醇溶剂中包含乙氧基化的烷基醇表面活性剂、有机酸、抗氧化剂助剂组合的增效作用。

[0085] 表 3

[0086] 容易混合的 PGR 剂型和组合

[0087]

成分, wt%	VBC-30009	YW-16-7	YW-16-9	YW-16-4	YW-26-1	YW-26-5
6-BA tech	1.9		1.9			
CPPU tech	0.45	0.42			2.1	2.1
GA4A7 tech	2.0					
GA3 tech		4.5	2.1	9.0		
柠檬酸	0.5	0.5	0.5		1.0	1.0
没食子酸丙酯	0.05	0.1	0.1	0.2	0.05	0.05
乙氧基化的醇						
C12-15	7.5					
C11		5.0	5.0	5.0	5.0	3.5
Monawet MO-84R2W						1.5
丙二醇 UPS			平衡			

[0088] 助剂:

[0089] - 非离子表面活性剂:乙氧基化的 C12-15 和 C11 烷基醇 (TOMADOL[®] 或 NEODOL 25-7 和 1-7[®])。

[0090] - 阴离子表面活性剂:磺基琥珀酸二辛酯钠盐 (MONAWETMO-84R2W[®])

[0091] - 抗氧化剂:没食子酸丙酯 (TENOX PG[®]) 或促长啉

[0092] - 有机酸:柠檬酸、酒石酸或羟基乙酸

[0093] 实施例 6

[0094] 下表 4 显示含有 GA₄ 和 GA₇ 与促长啉或没食子酸丙酯抗氧化剂的制剂在 GA4A7 或 GA4A7/6-BA 或 / 和 CPPU 液体剂型中的稳定性改善作用。显示了剂型成分。储藏稳定性数据显示大多数含有抗氧化剂的剂型具有优良的储藏稳定性。通过在 4% GA4A7 和 6-BA/ CPPU 加 2% GA4A7 液体剂型中加入 0.5-1% 的没食子酸丙酯或 .5% 促长啉抗氧化剂获得显著 GA₄ 和 GA₇ 稳定性改善作用。

[0095] 表 4

[0096] GA4A7 液体剂型的稳定性改善作用

[0097]

成分, wt%	YW-26-1	-2	-3	-4	YW-24-1	-4	-5
GA4A7 (89.9%) (55-412-CD lot)	4.5	4.5	4.5	4.5	2.0	2.0	2.0
6-苄基腺嘌呤 (98.5%)					1.9	1.9	1.9
调吡脲 (96.9%)					.45	.45	.45
无水柠檬酸		.5			.5	.5	.5
没食子酸丙酯							
TENOX S® (20%+ Citric acid)			.5				
TENOX PG® (89.2%)						.05	.05
促长琳							
Raluquin (96%)				.5			
乙氧基化的醇							
TOMADOL 25-7®						7.5	5.25
磺基琥珀酸二辛醇钠盐							
MONAWET MO-84R2W® (84%)							2.25
丙二醇				平衡			
储存稳定性:							
最初分析 (wt%)							
GA4	-	-	-	2.9	1.2	-	-
GA7	-	-	-	1.1	.46	-	-
8.5 mo. (25-40C)							
GA4	2.56	2.60	2.81	2.87	1.04	1.27	1.26
剩余	88%	90%	97%	99%	83%	102%	101%
GA7	.84	.83	.89	1.03	.36	.46	.45
剩余	76%	57%	81%	93%	77%	100%	97%

[0098] 本文引用的所有参考文献引入本文作为参考。

[0099] 通过上面的描述和实施例举例说明了本发明。上面的描述目的在于非限制性说明,因为在那些本领域技术人员的眼光看来许多变化变得显而易见。所有这样的变化在包含在所附权利要求的范围和精神之中。

[0100] 对本文描述的本发明方法的组合物、操作和安排可以作出变化,而不离开下述权利要求定义的本发明的概念和范围。

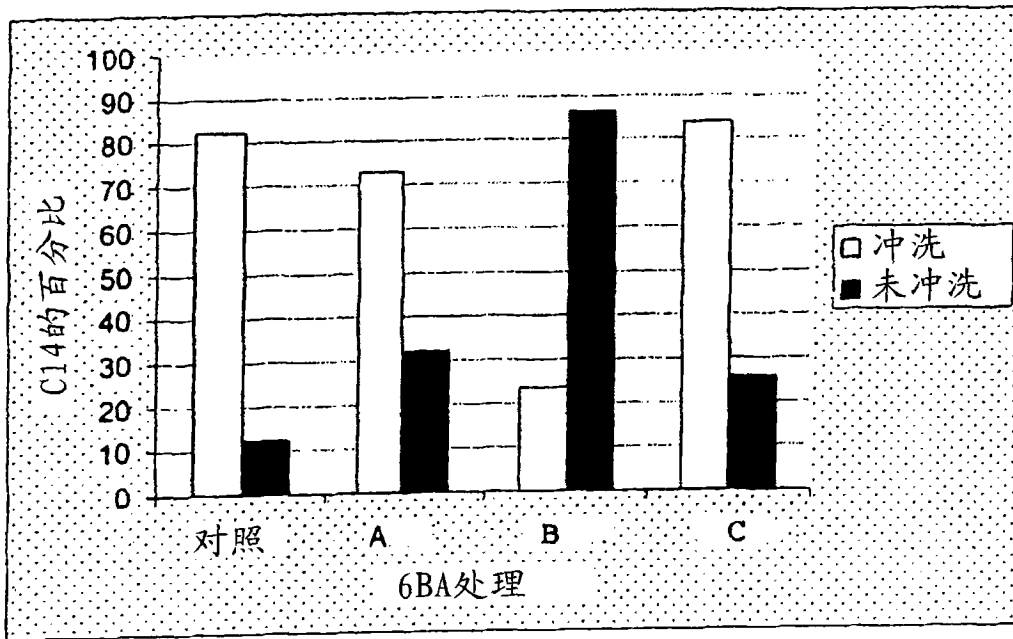


图 1