

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01J 13/16

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98803944.3

[43]公开日 2000 年 5 月 3 日

[11]公开号 CN 1252012A

[22]申请日 1998.3.6 [21]申请号 98803944.3
[30]优先权
[32]1997.4.7 [33]US[31]08/834,937
[86]国际申请 PCT/US98/04461 1998.3.6
[87]国际公布 WO98/45036 英 1998.10.15
[85]进入国家阶段日期 1999.10.8
[71]申请人 美国 3M 公司
地址 美国明尼苏达州
[72]发明人 A·森古普塔 K·E·尼尔森
G·巴林施泰因 K·李

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 林蕴和

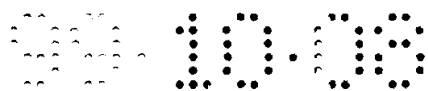
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 包胶法和包胶产品

[57]摘要

提供了在反应分散体中使用水溶性叔胺,将与水部分混溶的有机物质包胶在聚 脲或聚氨酯壳内的方法。还提供了微胶囊和其使用方法。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1.一种在聚脲或聚氨酯壳内包胶与水部分混溶的有机物质的方法，该方法包括下列步骤：

5 (a)提供含表面活性剂的水相；

(b)将与水不混溶的有机溶剂分散在所述水相中，将要包胶的与水部分混溶的物质和多异氰酸酯溶解或分散在有机溶剂中，形成在连续水相中的有机溶剂液滴的分散体；

(c)在此分散体中加入水溶性叔胺；

10 (d)之后在该分散体中加入含选自伯胺、仲胺或羟基的官能团的多官能化合物，形成由包胶在聚脲或聚氨酯壳内的物质组成的互不连接的胶囊。

2.如权利要求1所述的方法，其特征在于将多官能化合物加到水分散体之前的至少约2分钟，在水分散体中加入所述叔胺。

3.如权利要求2所述的方法，其特征在于所述叔胺是三乙胺。

15 4.如权利要求1所述的方法，其特征在于所述被包胶的物质是一种醇、醛、酮、酸、醚或硫醇。

5.如权利要求1所述的方法，其特征在于所述被包胶的物质是分子量在约100-400范围的有机化合物，所述化合物有一个、两个或三个氧原子。

20 6.如权利要求1所述的方法，其特征在于所述被包胶的是与水部分混溶的信息素，表面活性剂是聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)。

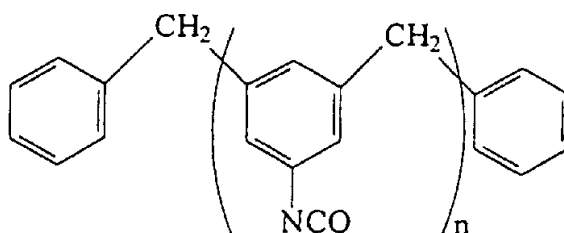
7.如权利要求1所述的方法，其特征在于所述被包胶的是不与水混溶的信息素，表面活性剂是聚(亚乙基氧)壬基苯酚。

8.如权利要求1所述的方法，其特征在于所述多异氰酸酯是异氰酸亚甲基多苯基酯。

25 9.如权利要求1所述的方法，其特征在于所述多异氰酸酯选自2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、萘二异氰酸酯和2,4,6-甲苯三异氰酸酯。

10.如权利要求8所述的方法，其特征在于所述的异氰酸亚甲基多苯基酯具有下面通式：

10:08



其中 n 是 2-4。

11.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述多官能化合物是含有至少 4 个氮原子的胺。

5 12.如权利要求 11 所述的方法，其特征在于所述多官能化合物是四亚乙基五胺。

13.如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述聚脲壳直径约为 10-60 微米。

14.由与水部分混溶，可包胶在聚脲或聚脲/聚氨酯壳内的物质组成的微胶囊，其特征在于其中被包胶物质量为至少 5 %。

10 15.如权利要求 13 所述的微胶囊，其特征在于所述被包胶物质是与水部分混溶的信息素，其包胶量为至少 9 %。

16.如权利要求 14 所述的微胶囊，其特征在于所述微胶囊的比重小于 1。

17. 一种消灭在农业、园林或森林中害虫生物体的方法，所述方法包括在害虫生物体、或其栖息地、或需保护的作物上施用由与水部分混溶的物质组成的微胶囊，所述物质能阻止目标害虫生存所必需的生命过程，所述物质包胶在还含有水溶性叔胺的聚脲或聚氨酯壳中。

15



说明书

包胶法和包胶产品

5 本发明涉及可和水部分混溶物质的包胶方法。本发明的一个用途涉及包胶可改善动物行为的物质，例如信息素之类的半化学剂，以及它们在林业、农业或园艺中害虫防治中的使用。

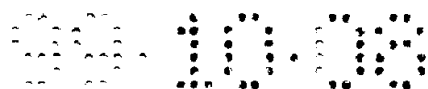
发明背景

10 在美国专利 3,577,515(于 1971 年 5 月 4 日申请)中讨论了采用界面缩合包胶诸如药物、农药和除草剂物质。包胶方法涉及两个不混溶的液相，通过搅拌可以使一种液体分散在另一种液体中，随后，各相的单体在体相(连续相)和分散的液滴间的界面上聚合。不混溶液体通常是水和一种有机溶剂。适合制备微胶囊的材料中有聚氨酯和聚脲。还讨论了使用乳化剂(也称作悬浮剂或分散剂)。该专利中
15 还揭示形成包含聚合物球和液体芯的微胶囊，微胶囊直径在 30 微米-2 毫米范围，取决于所使用的单体和溶剂。

英国专利 1,371,179 揭示了含染料、油墨、化学试剂、药物、调味物、杀真菌剂、杀菌剂、和农药(如除草剂和杀虫剂)的聚脲胶囊的制备。这类胶囊可由分散在有机相的二异氰酸酯和多异氰酸酯制得。存在的一些异氰酸酯会反应产生
20 胺，产生的胺再与残余的异氰酸酯在和水的基础上进一步反应，随后聚合形成聚脲壳。水相还含有表面活性剂，例如乙氧基化的壬基苯酚或一种直链醇的聚乙二醇醚。此外，水相还含有保护胶体，通常是聚丙烯酸酯和甲基纤维素和 PVA。例举的粒径可小至 1 微米。昆虫激素和仿制品的包胶也在上述体系中。

美国专利 4,046,741 和 4,140,516 与英国专利 1,371,179 的方法有关并有所发展。根据美国专利 4,046,741，微胶囊的问题是由包裹在微胶囊中的残存异氰酸酯释放的二氧化碳引起的不稳定性。美国专利 4,046,741 揭示了用氨或胺(如二乙
25 胺)后处理聚脲微胶囊。这种方法可以除去残留的异氰酸酯，使微胶囊随后可以在较低 pH 值下储存，不会产生二氧化碳。美国专利 4,140,516 揭示使用季胺盐作为相转移催化剂，以加速聚脲微胶囊的形成。

30 美国专利 4,417,916 揭示在聚脲壳中包胶诸如除草剂之类的不与水混溶的物质。使用了多异氰酸酯和聚胺形成聚脲，该发明在于使用了木素磺酸盐化合物作为形成聚脲反应中的乳化剂。实施例中被包胶的与水不混溶物质的浓度范围为



320-520 克/升组成物。

美国专利 4,563,212 与 4,417,916 揭示的内容类似，但是使用除木素磺酸盐外的其它乳化剂，尤其是磺化萘甲醛缩合物和磺化聚苯乙烯。

5 欧洲专利 611,253 描述了多异氰酸酯和聚胺的反应，使农药之类的物质包胶在聚脲中，反应中使用非离子表面活性剂，它们是兼含亲水性嵌段和疏水性嵌段的嵌段共聚物。

加拿大专利 1,044,134 涉及杀虫剂，特别是拟除虫菊酯的微包胶。这种杀虫剂可以和多异氰酸酯一起溶解在不与水混溶的有机溶剂中，然后通过搅拌将有机溶剂的溶液分散在水中，连续搅拌的同时加入多官能胺。多异氰酸酯和多官能胺
10 反应形成聚脲壳壁，壳壁包住含杀虫剂的分散液滴。

加拿大专利 1,179,682 讨论了信息素的包胶。由甲苯二异氰酸酯和乙二胺和/或二亚乙基三胺制得含信息素的微胶囊。在所述的一个实施方案中，多胺以盐的形式加入到异氰酸酯的分散体中，可以通过加入碱来引发聚合。据说这可以提高性能改善化合物的稳定性，这类性能改善化合物是醛类，但未举例说明。加拿大
15 专利 1,179,682 指出，信息素对光不稳定，处于阳光下会失效。可使用叔亚苯基二胺作为光稳定剂，与不和水混溶相一起加入，使其最终和信息素包胶。

本发明概述

本发明的第一方面提供了在聚脲或聚氨酯壳中包胶与水部分混溶的有机物
20 质的方法，该方法包括下列步骤：

(a)提供含表面活性剂的水相；

(b)将与水不混溶的有机溶剂分散在所述水相，有机溶剂中溶解或分散有拟待包胶的与水部分混溶的物质和多异氰酸酯，形成在连续水相中的有机溶剂液滴的分散体；

25 (c)在此分散体中加入水溶性叔胺；

(d)之后在该分散体中加入含选自伯胺、仲胺或羟基官能团的多官能化合物，形成由包胶在聚脲或聚氨酯壳内的物质组成的互不连接的胶囊。

本发明的第二方面提供了由包胶在聚脲或聚氨酯壳内的物质组成的微胶囊，微胶囊含有水溶性叔胺。一个较好的实施方案中，被包胶物质是与水部分混
30 溶的物质，按微胶囊总重量计，与水部分混溶物质的量至少为 5 %，较好的至少是 9 %。

本发明的第三方面提供了由和水部分混溶的有机物质组成的微胶囊，有机物

质的分子量约大于 100 和小于 400，含有至少一个杂原子，所述有机物质被包胶在聚脲或聚氨酯壳内，按照微胶囊总重量计，所述被包胶物质量至少为 5%，较好的至少是 9%。

5

优选实施方案的描述

本发明具体(但不排除)涉及与水部分混溶的分子量在约 100-400 范围，特别是约 150-300 的有机化合物的包胶。化合物含有一个能提供一定程度水混溶性的杂原子。对考虑的大多数化合物，唯一的杂原子是氧，每个分子中可达到三个杂原子，例如羟基取代的或酮基取代的羧酸。未取代的羧酸当然含有两个氧原子，而简单的醛、酮和醚仅含一个氧原子。然而也可考虑含氮和/或硫的化合物。

10

化合物随时间从微胶囊逐渐释放。这与当微胶囊壳破裂，一次释放活性组分的微胶囊不同。被包胶的化合物可以是醛类、醇类、环氧化物、醚类、酮类，特别是活性酮，其中的羰基双键与一个或多个双键共轭，例如苯乙酮，其双键与芳环的双键共轭。特别感兴趣的是生物活性的化合物。对本发明目的，术语“生物活性的”指会影响生物体生命过程的物质。生物活性的物质包括除草剂、农药、药物和半化学试剂(包括天然或合成的信息素)。此类性质的物质中，特别感兴趣的是能干涉目标害虫的生命过程的那些物质。

15

信息素的定义是，当其为天然产生时，是由一类动物的一族分泌的会影响同类动物的另一族的行为或生长的化合物。信息素是物种专一性的，因此，使用信息素于昆虫行为的改变时，对非目标害虫的影响降至最小。用于改变昆虫行为中的信息素的提供可通过信息素的点源释放来影响“配偶寻找过程”，此举可与雌性的信息素竞争或伪装成雌性的信息素释放气流。后一种类型的作用不同于化学杀虫剂或昆虫生长控制剂或荷尔蒙，因为信息素把昆虫的未来的生殖，而不是目前的生存作为目的。因为信息素是物种专一的，只是少量使用的，因此它们的使用较杀虫剂的广泛撒播更能为环境接受。

20

使用信息素来影响昆虫的交配已为人们所了解，例如可将信息素浸渍过的多孔纤维、塑料多层片或编织带固定在需待保持的植物上，以使它们不受昆虫的侵害。这种方法需耗用大量人力，仅适用于保护小面积，例如果园，但不适用于保护大面积的森林。不仅劳动力成本过高，而且不可能在目的昆虫繁殖季节时间窗内覆盖大面积的森林。要覆盖大面积地区，只能采用飞机喷雾。

25

对喷雾，特别是飞机喷雾，要求微胶囊具备一定的特性。理想的情况是，微胶囊在水中保持悬浮，这样可使微胶囊保存在飞机储藏容器的悬浮液中不致因

30

难。如果微胶囊不能保持在悬浮液中，它们就可能在悬浮液中沉降和絮凝，虽通过搅拌至少可以一定程度地防止沉降和絮凝，但必须动用搅拌又是一个缺点。当喷悬浮液时，为了雾化悬浮液，可以迫使悬浮液通过两个旋转的多孔盘，它们正好位于出料喷嘴的上游处。为使微胶囊通过该盘时的危险降至最小，要求微胶囊具有弹性。由于微胶囊要经受加工手续，以及希望包胶的物质在一定时间内缓慢释放，要求本发明微胶囊的壳应具备一定的弹性，不易破碎。本发明提供了适合这一目的的微胶囊。

感兴趣的分子量在上述范围下限处的化合物包括硫醇。借助尿，有些化合物可标示领域，来阻止其它动物进入该区域。这样的动物的例子包括捕食动物，例如狼、狮子、狗等。这些动物的尿中组分包括硫醇。通过分散含合适硫醇的微胶囊，可以标示区域，阻止特定的动物进入该区域。例如，狼的尿包含一种硫醇，分散放置微胶囊，这种硫醇逐渐从微胶囊释放以确定区域，可阻止鹿进入该区域。其它被包胶的用于阻止动物进入的物质包括大蒜香精、腐败鸡蛋和辣椒素。

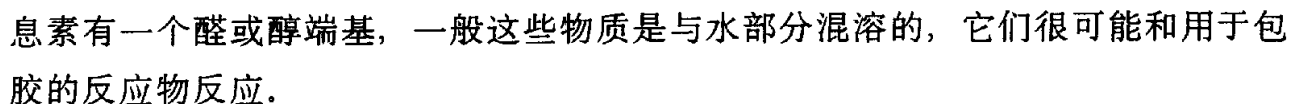
可包含在本发明微胶囊中的其它化合物包括香料、芳香剂、调味剂等。

本发明尤其对包胶与水部分混溶的物质有用。“部分混溶”定义并不是很精确的，一般认为，如果一种物质在水中的溶解度约小于 0.5 % (重量)，这种物质是不与水混溶的。如果其溶解度大于 98 % (重量)，即 1 克物质投入 100 克水中有 0.98 克溶解，则认为该物质为水溶性的。一种物质的溶解度在上述限度内，可认为这种物质是与水部分混溶的。

本发明特别涉及与水部分混溶的醇类、醛类、羧酸类、酮类、醚类，包括环氧化物和硫醇的包胶。过去已经证实很难做到具有一定水溶性的物质的高度包胶，因为这类物质分配在少量有机溶剂和构成连续相的大量水之间。而且，预期这些化合物能和用于包胶的反应物反应。醛和酮与胺反应分别形成醛亚胺和酮亚胺。醇、羧酸和硫醇可与异氰酸酯反应。环氧化物可以和胺反应，也可以和异氰酸酯反应。因此，令人惊奇的是，根据本发明加入叔胺，这些物质可被包封起来形成互不连接的胶囊。

参考与水部分混溶的信息素的包胶来描述本发明的优选实施方案，但是，应该理解本发明可引伸到这类信息素物质之外的物质的包胶，以及含信息素之外的物质的微胶囊。这些物质可以是，或不是生物活性的。

广义上可按照水溶性将信息素分类为不溶(即不混溶)、或与水部分混溶的。许多信息素都有一个酯端基，例如乙酸酯基或甲酸酯基，一般这些物质是不和水混溶的，通过现有方法将它们包入微胶囊中不会出现特别的问题。许多其它的信

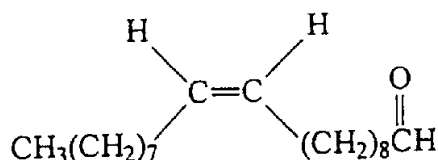


与加拿大专利 1,179,682 相比, 通过本发明, 可以更大的量包胶部分水溶性的信息素且有效寿命更长。这是特别值得注意的, 因为专利 1,179,682 表明仅能包胶乙酸酯端基的信息素, 这类物质不与水混溶, 不会由于部分水溶性而使其包胶发生困难, 也不会由于反应活性而出现困难, 因为酯不与异氰酸酯或胺反应。在该加拿大专利中表明平均粒径范围为 1-5 微米。制成的微胶囊有沉降到反应容器底部形成凝固物的倾向。这种体系的另一个缺点是仅能以少量包胶信息素。实施例 4 是唯一的实际说明包胶的例子。被包胶的信息素是不与水混溶的乙酸酯化合物, 它们以 4 % w/v 的量存在于原先的反应混合物中。没有指出在微胶囊产品中实际包进了多少信息素。使用诸如乙酸(Z)-9-十四烷基酯(Z9-TDA)的信息素, 在该专利中列举的制剂都含有 2 种或 3 种共包胶的信息素。在“屋顶上的”(roof-top)试验中, 喷雾的微胶囊的半衰期在光稳定剂存在下通常大于 20 天。然而, 在“大地”(field)试验中, 喷雾的微胶囊中经过稳定的信息素的半衰期降至 0.4-8.5 天, 取决于信息素的化学性能和微胶囊壁厚。

可以理解, 本发明的包胶方法没有使作为一种信息素的被包物变得惰性或无效的作用。包胶物质具有一定的弹性, 因此, 微胶囊能承受飞机喷雾下所经历的严峻机械条件, 包胶物质为多孔性, 使被包物随时间缓慢释放, 例如使信息素在目标昆虫的交配季节缓慢释放。

本发明的方法改进了物质的包胶。下面的例子表明可包胶 9 % w/v 的与水部分混溶的信息素。制得的微胶囊通常为 10-100 微米的分散体，可以悬浮体保持在水中。被包的信息素显示，当以喷雾形式从预定高度播撒时，具有优良的防止虫口增长性能。喷雾方法安全、快速，污染地面水源的可能性小，使暴露于环境和其它非目标物种的量较小。因此，结合播撒方法，改进的微胶囊获得了超过现有方法，如多孔纤维、塑料多层片和编织带的性能。

被包胶的信息素较好的是昆虫信息素。在下面描述信息素结构所使用的符号中，首先是构型(E 或 Z)和双键位置，再给出碳原子数，最后是端基性能。为说明目的，信息素 Z-10 C19 醛具有如下结构：



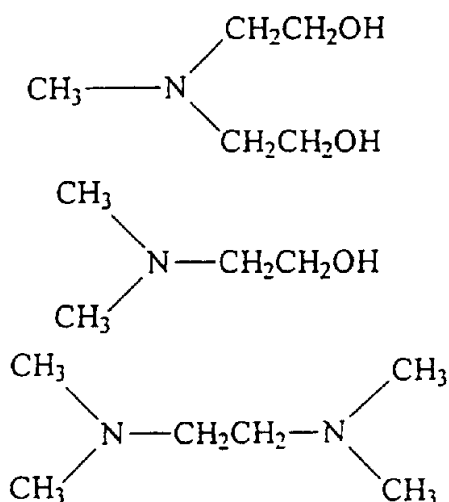
实际上，信息素可以是化合物与一种主要组分，或至少是有效组分的混合物。作为昆虫信息素的与水部分混溶的有效或主要组分，以及括号内的目标物种，可例举如下：E/Z-11 C14 醛(东方云杉蚜，*Estern Spruce Budworm*)、Z-10 C19 醛(黄头云杉锯蝇，*Yellow Headed Spruce Sawfly*)、Z-11 C14 醇(*Oblique Banded Leafroller*)、Z-8 C12 醇(东方果蝇)和 E,E-8,10 C12 醇(苹果蠹蛾)。

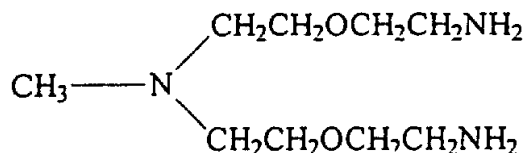
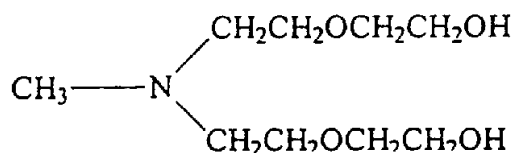
一种以酮作为信息素的例子是 E 或 Z 7-十四碳烯-2-酮，对东方甲虫(*oriental beetle*)有效。一种不是信息素但有价值的醚是 4-烯丙基茴香醚，它可用于使松树不吸引南方粉甲(*Southern pine beetle*)。

正如上面指出的，叔胺可加入到含信息素、表面活性剂和多异氰酸酯的含水相中。在加入与水不混溶的含信息素和多异氰酸酯的溶剂后，加入叔胺。在叔胺与多异氰酸酯接触期间和加入多官能化合物，如多官能胺之前需经过一段时间。在实验室规模，采用以克计量时，要求时间至少约 2 分钟，较好的至少约为 5 分钟。最佳时间取决于反应规模，但是可以根据试验确定。

叔胺的使用量必须使其容易地溶解于反应混合物的水中。最简单的叔胺是三甲胺，可以使用其 C₂、C₃ 和 C₄ 的同系物。当然，可以使用含混合烷基的叔胺，例如甲基二乙胺。叔胺可含有一个以上的叔胺部分。还可以含有其它官能团，只要这些其它官能团不会妨碍要求的反应，或官能团能有利地参与要求的反应。可举出的作为不妨碍反应的官能团的例子是醚基。作为能有利地参与反应的基团，可举出的例子是伯胺和仲胺基，它们可以和异氰酸酯基团形成脲部分，还有羧基，它们可以和异氰酸酯部分形成尿烷部分。合适叔胺的例子包括有下列结构的化合物：

$N[CH_2(CH_2)_nCH_3]_3$ ，其中 n 是 0，1，2 或 3

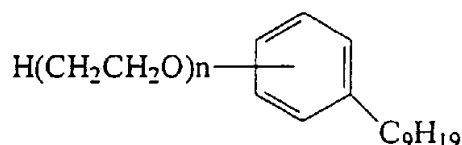




叔胺中优选三乙胺(TEA)。

5 三乙胺的要求量并不太大。通常以每 10 毫升水含 0.5 克 TEA 的溶液形式加入。按照总重量计，一般是 0.5 % (重量) 的该溶液已经足够，尽管有些情况下要求 0.7 %。其用量通常不会超过 1 %，但是用量如果超过 1 % 也无损害。

10 对含水分散体要求有表面活性剂。较好的是非离子型表面活性剂。可提到的合适的表面活性剂的例子有聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯醇(PVA)和聚(乙氧基)壬基苯酚。分子量在约 20,000-90,000 范围的各种 PVP 均可购得，这些都可以使用，但是优选分子量约 40,000 的 PVP。聚(乙氧基)壬基苯酚可以 Igepal 商标名购得，它有各种分子量，取决于乙氧基链的长度。可以使用如下通式的聚(乙氧基)壬基苯酚：



15 其中，n 的平均值约为 9-13，但是 Igepal 630(表明分子量约为 630)是较好的聚(乙氧基)壬基苯酚。表面活性剂的其它例子包括聚醚嵌段共聚物，如 Pluronic™ 和 Tetronic™；脂肪醇的聚氧乙烯加成物，如 Brij™ 表面活性剂；和脂肪酸酯，如硬脂酸酯、油酸酯等。这些脂肪酸的例子包括脱水山梨(糖)醇单硬脂酸酯、脱水山梨(糖)醇单油酸酯、脱水山梨(糖)醇倍半油酸酯等。脂肪酸酯的醇部分的例子包括甘油、葡糖基等。脂肪酸酯可以 Arlacel C® 表面活性剂购得。

20 表面活性剂随其性能而异，而性能的不同则影响形成的微胶囊的大小。其它因素相同时，使用分子量 40,000 的 PVP 比使用 Igepal 630 会得到更大的微胶囊。使用的表面活性剂和搅拌程度会影响所制得的微胶囊大小。根据所采用的条件，微胶囊的大小一般约为 1-100 微米。然而，为包胶和缓慢释放信息素，微胶囊的大小至少约为 10-60 微米为宜，最好在约 20-30 微米范围。

25 尽管不算太好，但是可以使用离子型表面活性剂。可提及的有由聚丙烯酸的

部分中和盐组成，如聚丙烯酸钠或聚丙烯酸钾，或聚甲基丙烯酸钠或聚甲基丙烯酸钾。

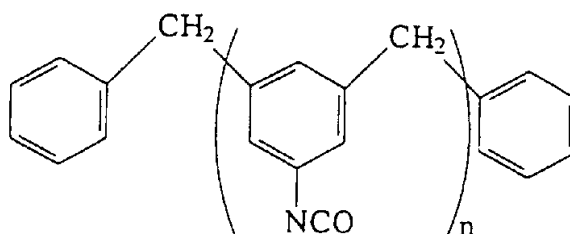
宜通过搅拌进行有机相分散。在将多官能胺加入反应混合物之前减慢搅拌为宜。通常最初的搅拌速度约为 500-2000rpm，较好的约为 1000-1200rpm。

5 如上面指出的，本发明中制得的微胶囊直径较好的约为 1-60 微米，更好的为 20-30 微米。通过控制反应混合物的搅拌，可做到直径的细调节。

多异氰酸酯可以是芳族或脂族的，可含有两个、三个或多个异氰酸酯基团。芳族多异氰酸酯的例子包括 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯和三苯基甲烷-p,p',p''-三苯甲基三异氰酸酯。

10 脂族多异氰酸酯可任选自含两个异氰酸酯官能团、三个异氰酸酯官能团、或大于三个异氰酸酯官能团的脂族多异氰酸酯或这些多异氰酸酯的混合物。较好的多异氰酸酯含有 5-30 个碳。更好的脂族多异氰酸酯包含一个或多个环烷基部分。较好的异氰酸酯的例子包括二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯；1,6-己二异氰酸酯；异佛尔酮二异氰酸酯；三甲基-己二异氰酸酯；1,6-己二异氰酸酯的三聚物；
15 异佛尔酮二异氰酸酯的三聚物；1,4-环己烷二异氰酸酯；1,4-(二甲基异氰酸基)环己烷；己二异氰酸酯的缩二脲；己二异氰酸酯的脲；亚丙基二异氰酸酯；亚丙基-1,2-二异氰酸酯；和亚丁基-1,2-二异氰酸酯。可以使用多异氰酸酯的混合物。

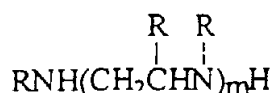
特别好的多异氰酸酯是下式的异氰酸亚甲基多苯基酯(polymethylene polyphenylisocyanate):



20

其中 n 是 2-4。这些化合物可以 Mondur-MRS 商标名购得。该体系中，伯胺的总官能度与异氰酸酯官能度的摩尔当量比较好的约为 0.8:1 至 1:1.2，更好的约为 1:1.1。

25 含胺和/或羟基官能团的多官能化合物含有至少两个选自伯胺、仲胺或羟基的官能团，它们应该是可水溶的。合适的化合物的例子包括乙二胺、二亚乙基三胺和下面通式的化合物：



其中 m 取 1-8 的值，R 各自独立地是氢或甲基。还可以使用的化合物是结构类似于上式的那些化合物，但是它们在碳原子间的醚键上有一个或多个氧原子。较好的是 R 是氢，尤其是在端氨基上。可以使用芳族二胺，例如甲苯二胺。可提及的有四亚乙基五胺(TEPA)和五亚甲基六胺，其中，较好的是 TEPA。

5 作为不和水混溶的溶剂，可以使用对包胶反应惰性的非极性溶剂，但是多异氰酸酯和将被包胶的物质可以溶解或分散于其中。合适的溶剂有上述的烃类溶剂，例如煤油和烷基苯，如甲苯、二甲苯等。要求仅使用少量溶剂；以水量为基准，一般充分的溶剂量可达约 5%，在大多数情况下，较好的使用约 3% 或更少的溶剂量。

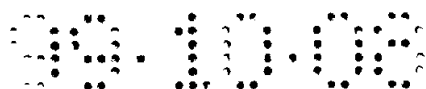
10 在室温下能容易地进行反应，但是在低于室温，低至约 0℃ 操作有利，宜在约 15℃ 进行。

在优选的实施方案中，微包胶方法的产品是大量的大小约在 10-60 微米范围，更好的约在 20-30 微米范围的微胶囊，在聚脲或聚脲/聚氨酯壳内含有被包胶的信息素。胶囊可保持悬浮于水中，即它们的比重小于 1，壳具有弹性，但具有
15 多孔性，可以缓慢释放被包信息素。微胶囊可以悬浮于水中得到适合飞机喷雾的悬浮液。该悬浮液可含有悬浮剂，如胶悬浮剂，例如瓜耳胶、rhamsan 胶或黄原胶。

迄今还未发现需要包含光稳定剂以保护被包的信息素。但是如果需要，加入光稳定剂也在本发明范围之内。合适的光稳定剂包括加拿大专利 1,179,682 中揭示的叔亚苯基二胺，该专利的内容在此引用作为参考。可通过将光稳定剂与信息素和多异氰酸酯溶解在和水不混溶的溶剂中，以加入光稳定剂。或者在如加拿大
20 专利 1,044,134 所示，在聚脲壳中加入光稳定剂，该专利内容也在此引用作为参考。

为确定喷雾微胶囊的分布，可以在微胶囊中包含一种着色染料。这类染料应
25 为油溶性的，可与信息素和多异氰酸酯一起加入水溶性溶剂中。或者，微胶囊的水悬浮液中可以包含油溶性或油可分散的染料，由微胶囊壳吸收这些染料。合适的油溶性或油可分散的染料可从 DayGlo Color Corporation, Clevelanland, Ohio 获得，包括 Blaze Organe, Saturn Yellow, Aurora Pink 等。

尽管本发明主要描述的是结合与水部分混溶的信息素的包胶，其它有天然活
30 性的分子也可以按照相同的方法包胶。提到的例子有里哪醇、萜品油、葑酮和酮-癸烯酸和羟基-癸烯酸，它们可促进工蜂的活动。可以使用包胶的 4-烯丙基茴香醚，使松树不吸引南方粉甲虫。包胶的 7,8-环氧-2-甲基十八碳烷可用于消灭松柏



林蛾(nun moth)或舞毒蛾。可以包胶天然调味剂和芳香剂。所有这些应用和含这些物质的微胶囊都属于本发明的范围。

由下面的非限制性实施例更具体地说明本发明。

5

与水部分混溶的信息素

实施例 1

10

正十四醛(TD)(tetradecanal)(1 克)和甲苯(3 克)与聚亚甲基聚苯基异氰酸酯(Mondur-MRS*)(4 克)混合。将该混合物加到 500 毫升的玻璃反应器内,反应器内有去离子(DI)水(100 毫升)和分子量约为 40,000 的 PVP(1 克)。以 1000rpm 搅拌溶液 5 分钟,然后加入少量稀的 TEA 水溶液(0.5 克/10 毫升水)。5 分钟后,搅拌速度降低到约 800rpm,以便缓慢加入 TEPA(50 克 5 % 的水溶液)。继续搅拌 4 小时,停止搅拌。制得粒径在 10-100 微米范围的互不连接的球状微胶囊。

实施例 2

15

采用实施例 1 所述的方法,不同之处是,使用对二甲苯代替甲苯作为稀释剂。TD(5 克)与 Mondur-MRS*(10 克)和对二甲苯(15 克)混合。该混合物加入到含 PVP(2 克)的 DI 水(200 毫升)中。以 1000rpm 的搅拌速度分散有机相。5 分钟后加入 TEA(0.5 克在水中)。再过 5 分钟后,滴加 TEPA(50 克 5 % 水溶液),同时以约 800rpm 速度搅拌反应混合物。搅拌 4 小时。制得 10-90 微米的互不连接的微胶囊。这些微胶囊在水中保持悬浮。

20

实施例 3

25

癸醛(DA)(1 克)、Mondur-MRS*(4 克)(Bayer Company 的商标)和甲苯(3 克)加到 500 毫升的玻璃反应器中,反应器内有 PVP(1 克)和去离子(DI)水(100 毫升)。以 1200rpm 搅拌该混合物 1 分钟。用 DI 水(15 毫升)稀释 TEA(0.5 克),将该溶液加到反应器。再过 5 分钟后,滴加 TEPA(38 克, 5 % 水溶液)。以 1200rpm 再搅拌反应物 10 分钟。搅拌速度降低到约 800rpm 达 2 小时,降低至 500rpm 达 2 小时。反应期间形成互不连接的胶囊。胶囊大小在 10-100 毫米范围。

30

比较例 A

此例为比较例,说明没有叔胺时制备 DA 胶囊的情况。(DA)(1 克)、

Mondur-MRS*(4 克) 和甲苯(3 克)加到在 500 毫升反应器中的 PVP(1 克)和去离子(DI)水的混合物。以 1200rpm 搅拌该溶液 2 分钟。将 TEPA(5 % 水溶液)计量到反应器, 同时以约 800rpm 进行搅拌。加入 5 毫升 TEPA 溶液后观察到凝结。总共加入 15 克 TEPA 溶液, 反应进行 2 小时。分离的产物形状为凝固物。

5

实施例 4

采用比较例 A 所述的方法, 但使用 TEA 作为叔胺, 用 TD 代替 DA, 二甲苯代替甲苯, TD 与惰性稀释剂之比从 1:3 变为 1:9。TD(3 克)和对二甲苯(27 克)与 Mondur-MRS*(8 克)混合。然后将该混合物加到在玻璃反应器中含 PVP(2 克)的 DI 水中。以 1000rpm 搅拌反应物制得均匀的悬浮液。在以约 800rpm 搅拌混合物的同时, 加入 TEA(0.5 克在 10 毫升中), 然后加入在 DI 水(38 毫升)中的 TEPA(12 克)。继续搅拌 3 小时。用光学显微镜确定制得的互不连接的胶囊, 其粒径在 20-100 微米范围。该胶囊在水中保持悬浮。

15

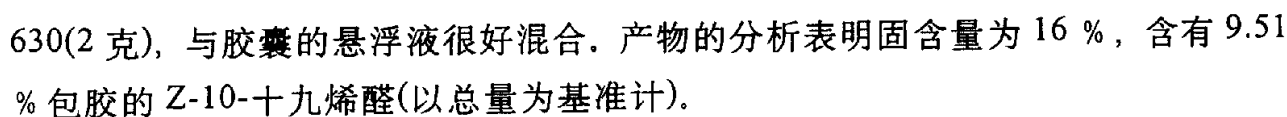
实施例 5

将 PVP(1 克)加到 1 升玻璃反应器内的水(325 克)中。Z-10-正十九烯醛(Z-10-nonadecenal)(45 克)和对二甲苯(15 克)与 Mondur MS(6 克)混合, 然后在 1800rpm 搅拌下将该混合物加到反应器中。2 分钟后, 滴加 TEA(0.5 克在 5 毫升水中), 随后再滴加 TEPA(4 克在 20 毫升水中)。滴完 TEPA 后在约 1000rpm 搅拌下反应持续 40 分钟。然后在反应器中加入 1.5 克 rhamsan 胶、2 克 proxel(1,2-苯并异噻唑啉-3-酮, 一种防腐剂)和 0.2 克 Igepal CO-630 乳化剂在 50 克水中的混合物。微胶囊粒径在 5-40 微米范围。产物分析表明固体微胶囊为反应产物的 16 % (重量), 包胶的 Z-10-十九烯醛为该产物的 9.47 % (重量)。

25 采用实施例 5 的方法在互不连接的微胶囊中加入 E/Z-11-十四烯醛化合物。

实施例 6

在 8 升的反应器中, 将 PVP(11 克)溶于 3490 克水中。1800rpm 搅拌下, 在反应器中加入含 Z-10-十九烯醛(479 克)、对二甲苯(159 克)和 Mondur MS(64 克)的油相。加入 TEA(2 克在 50 克水中)开始聚合反应, 随后以 3 毫升/分钟的速度加入 TEPA(42 克在 200 克水中)。加完 TEPA 后, 以 1000rpm 搅拌该悬浮液 40 分钟。反应器中加入在 500 克水中的 rhamsan 胶(16 克)、proxel(20 克)和 Igepal CO-



5 在 8 升的反应器中，将 PVP(10 克)溶于 DI 水(4.2 升)中，以 1400rpm 搅拌该混合物。将 E-11-十四烯-1-醇(500 克)溶解于对二甲苯(160 克)；在该溶液中加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)(84.8 克)，在 1200rpm 搅拌速度下，将此混合物加到反应器中。用 DI 水(20 毫升)稀释 TEA(1 克)，并在 1700rpm 搅拌速度下将此溶液加到在反应器中。5 分钟后，将水(80 毫升)中的 TEPA(40 克)以 3 毫升/分钟速度加
10 入。加完 TEPA 后，以 1650rpm 速度搅拌该悬浮液 30 分钟。制得 10-80 微米的互不连接的微胶囊。

按照实施例 7 的方法在互不连接的微胶囊中包入下列醇:

Z-8 C12 醇

15 E,E-8,10 C12 醇.

为监测飞机施药的物理效果, 测量两组参数: (1) 从微包胶的制剂释放的信息素在空气中的浓度和 (2) 在叶面残留的经时制剂量。

选择约 5 公顷地块(混种有胶枞、枫树和黑云杉)飞机施用云杉蚜虫性信息素(95/5 E/Z-11-十四烯醛)的包胶制剂(~100 克/公顷)。

25 通过在地块的局部区域遍布对水敏感的沉积卡，在飞机喷雾后收集叶面样品来评价制剂的沉积。在 10 米云杉树的下部、中部和顶部采取样品。在下列试验期间，继续进行叶面采样和空气采样。

空气测定

30 在施用制剂后 24 小时内开始采集空气样品，并在预计的成虫飞行持续期内的每 4 天或 5 天采取一次样品。两个采样地点靠近 5 公顷试验地的中心，相隔约 20 英尺。两小时内通过吸收剂(在 3×20 厘米的玻璃柱内)抽取 2 米^3 的空气。吸



收剂保存于-10℃,直到溶剂萃取、浓缩和用气相色谱-触角电图(electroantennogram)检定(GC-EAD)加以定量。

叶面测定

- 5 施用制剂的 24 小时内从两点、六点飞越交叉处收集树枝样品,之后,每 4 天或 5 天收集一次样品,直到成虫飞行季节结束。叶面样品保存于-10℃,直到溶剂萃取和通过 GC-FID 和/或 GC/EAD 定量。

实验室评价

- 10 也将大地/实验室评价方案放在应有位置。用已知量的信息素制剂施用在叶面上,叶子处于各种环境条件下数周(控制风、降雨、阳光对制剂粘合力 and 释放速度的影响)。周期性地采取叶子样品并定量测定释放的信息素以及经时留在叶子上的残留信息素。

制剂评价

- 15 (a)采用 GC-EAD 法分析空气样品的信息素量。试验开始时样品含有较小量的信息素($1\text{mg}/\text{M}^3$), 3-4 后周信息素量非常小($1-10\text{pg}/\text{M}^3$)。
- (b)收集叶子样品以供分析。
- (c)在较小的云杉上进行信息素制剂释放特性-制剂已知量的实验室评价, 这
- 20 些树保持在不同的环境条件下。进行的所有试验中,树即使处于所有因素(风、雨和阳光)下 4 周后,残留在叶子上的含信息素制剂的量为试验开始时施用量的约 5-10%。很明显阳光和雨对制剂的寿命有影响。测定试验过程中采取的树枝样品的信息素释放。在整个 4 周的试验期内,仍从树枝上的制剂中释放信息素。

Z-10-十九烯醛

对 Z-10-十九烯醛的方法

用直升飞机以 100 克活性组分/公顷的率在试验点飞机施用信息素制剂,对照点有黑云杉树。为评价制剂,在三棵云杉上还喷雾(背负喷雾器)另外的制剂。

用喷雾前放置在小块地皮上的对水敏感的液滴卡部分地评价制剂的沉积。

30

大地评价

空气测定

和上面对 E/Z-11-十四烯醛所述相同。

5

叶面测定

和上面对 E/Z-11-十四烯醛所述相同。

结果

在整个春季和夏季对实验室制剂评价的研究表明，达到了持续 4 周从施用在
10 小云杉树上的 MEC 制剂释放叶蜂信息素(Z-10-十九烯醛)。在经过 4 周的这些因素条件，施用制剂的约 5 % 残留在树上。约 5 周后仍能从这些叶子样品检测到少量释放的信息素。实验室评价结果表明制剂有至少 4 周持续释放的寿命。