



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101772473 B

(45) 授权公告日 2013.09.11

(21) 申请号 200780100166.9 *C08G 18/42* (2006.01)

(22) 申请日 2007.08.13 (56) 对比文件

(85) PCT申请进入国家阶段日 EP 0906252 A1, 1999.04.07,
2010.02.03 CN 1548409 A, 2004.11.24,

(86) PCT申请的申请数据 审查员 余爱丽
PCT/JP2007/066065 2007.08.13

(87) PCT申请的公布数据
W02009/022432 EN 2009.02.19

(73) 专利权人 住友化学株式会社
地址 日本国东京都

(72) 发明人 渡边敦

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所
31210
代理人 涂勇

(51) Int. Cl.
C05G 3/00 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

涂有聚氨酯树脂的颗粒

(57) 摘要

一种通过用聚氨酯树脂涂敷含有生物活性物质的颗粒而获得的包膜颗粒,该聚氨酯树脂通过芳香聚异氰酸酯与醇类混合物发生反应而获得的,醇类混合物包含在分子中含 15wt% 以上氧羰基结构 (-O-C(=O)-) 部分的聚酯型多元醇和可选地被一个以上芳香基团取代的 C4-C30 烷醇,其中聚酯型多元醇对烷醇的摩尔比为 1 : 1 至 100 : 1,使之能够适当地控制生物活性物质的洗脱,并且,形成涂膜的聚氨酯树脂在土壤中显示出可降解性。

1. 一种包膜颗粒,其通过用聚氨酯树脂涂敷含有生物活性物质的颗粒而获得,所述聚氨酯树脂通过聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯与醇类混合物发生反应而获得,所述醇类混合物包含聚己内酯多元醇和可选地被一个以上芳香基团取代的 C4-C30 烷醇,其中聚己内酯多元醇对所述烷醇的摩尔比为 1 : 1 至 100 : 1。

2. 如权利要求 1 所述的包膜颗粒,其特征在于,以 100 重量份聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯和所述醇类混合物的总量为基准,聚己内酯多元醇的量是 20 至 80 重量份。

3. 如权利要求 1 所述的包膜颗粒,其特征在于,以 100 重量份聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯和所述醇类混合物的总量为基准,聚己内酯多元醇的量是 30 至 80 重量份。

4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的包膜颗粒,其特征在于,以 100 重量份聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯和所述醇类混合物的总量为基准,所述可选地被一个以上芳香基团取代的 C4-C30 烷醇的量是 1 至 30 重量份。

5. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的包膜颗粒,其特征在于,所述可选地被一个以上芳香基团取代的 C4-C30 烷醇是 C4-C18 正烷烃 -1- 醇。

6. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的包膜颗粒,其特征在于,所述可选地被一个以上芳香基团取代的 C4-C30 烷醇是 1- 丁醇、1- 己醇、1- 辛醇、1- 十二烷醇、2- 辛基 -1- 十二烷醇、苯甲醇或它们的混合物。

7. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的包膜颗粒,其特征在于,以 100 重量份聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯和所述醇类混合物的总量为基准,聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯的量是 5 至 45 重量份。

8. 如权利要求 1 所述的包膜颗粒,其特征在于,所述生物活性物质是肥料。

9. 如权利要求 1 所述的包膜颗粒,其特征在于,所述生物活性物质是杀虫剂。

涂有聚氨酯树脂的颗粒

技术领域

[0001] 本发明涉及一种涂有聚氨酯树脂的颗粒。

背景技术

[0002] 人们建议过一种用涂膜来涂敷用于肥料、杀虫剂等生物活性成分的技术，从而适当地控制洗脱，以便根据植物的生长情况使其在给定时期洗脱。

[0003] 最近，考虑到环境问题，引人关注的是可容易地降解的树脂。JP 11-130576A 和 JP7-505B 揭示了涂敷了聚己酸内酯和聚乙烯等的颗粒。然而，对于肥料的包膜颗粒，使用可容易地降解的树脂作为涂膜难以控制洗脱从而在给定时期洗去肥料成分。

发明内容

[0004] 根据本发明，对于生物活性物质的包膜颗粒，使用通过使芳香族聚异氰酸酯与醇类混合物发生反应而获得的聚氨酯树脂作为涂膜，该醇类混合物包含在分子中含 15wt% 以上氧羰基结构 (-O-C(=O)-) 部分的聚酯型多元醇和可选地被一个以上芳香基团取代的 C4-C30 烷醇，其中聚酯型多元醇对烷醇的摩尔比为 1 : 1 至 100 : 1。

[0005] 也就是说，本发明包含下述发明内容。

[0006] [发明 1]

[0007] 一种通过用聚氨酯树脂涂敷含有生物活性物质的颗粒而获得的包膜颗粒，该聚氨酯树脂通过芳香族聚异氰酸酯与醇类混合物发生反应而获得，该醇类混合物包含分子中含 15wt% 以上氧羰基结构 (-O-C(=O)-) 部分的聚酯型多元醇和可选地被一个以上芳香基团取代的 C4-C30 烷醇，其中聚酯型多元醇对烷醇的摩尔比为 1 : 1 至 100 : 1。本说明书中，聚酯型多元醇对烷醇的摩尔比是指聚酯型多元醇的羟基数对烷醇的羟基数的比率。

[0008] [发明 2]

[0009] 如发明 1 所述的包膜颗粒，其中，以 100 重量份芳香族聚异氰酸酯和醇类混合物的总量为基准，所述聚酯型多元醇的量是 20 至 80 重量份。

[0010] [发明 3]

[0011] 如发明 1 或 2 中所述的包膜颗粒，其中，聚酯型多元醇是聚己内酯多元醇。

[0012] [发明 4]

[0013] 如发明 3 所述的包膜颗粒，其中，以 100 重量份芳香族聚异氰酸酯和醇类混合物的总量为基准，所述聚己内酯多元醇的量是 30 至 80 重量份。

[0014] [发明 5]

[0015] 如发明 1 至 4 中任一项所述的包膜颗粒，其中，以 100 重量份的芳香族聚异氰酸酯和醇类混合物的总量为基准，可选地被一个以上芳香基团取代的 C4-C30 烷醇的量是 1 至 30 重量份。

[0016] [发明 6]

[0017] 如发明 1 至 5 中任一项所述的包膜颗粒，其中，可选地被一个以上芳香基团取代的

C4-C30 烷醇是 C4-C18 正烷烃 -1- 醇。

[0018] [发明 7]

[0019] 如发明 1 至 5 中任一项所述的包膜颗粒,其中,可选地被一个以上芳香基团取代的 C4-C30 烷醇是 1-丁醇、1-己醇、1-辛醇、1-十二烷醇、2-辛基-1-十二烷醇、苯甲醇或其混合物。

[0020] [发明 8]

[0021] 如发明 1 至 7 中任一项所述的包膜颗粒,其中,以 100 重量份的芳香族聚异氰酸酯和醇类混合物的总量为基准,芳香族聚异氰酸酯的量是 5 至 45 重量份。

[0022] [发明 9]

[0023] 如发明 1 至 8 中任一项所述的包膜颗粒,其中,芳香族聚异氰酸酯是 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯。

[0024] [发明 10]

[0025] 如发明 1 至 8 中任一项所述的包膜颗粒,其中,生物活性物质是肥料。

[0026] [发明 11]

[0027] 如发明 1 至 8 中任一项所述的包膜颗粒,其中,生物活性物质是杀虫剂。

[0028] 根据本发明,含有生物活性物质的包膜颗粒是用在土壤中可容易地降解的树脂涂敷的,并且显示出出色的生物活性物质洗脱可控性。

具体实施方式

[0029] 用作本发明的包膜颗粒材料的涂膜的聚氨酯树脂是通过使芳香族聚异氰酸酯与醇类混合物反应而获得的聚氨酯树脂,该醇类混合物包含聚酯型多元醇和可选地被一个以上芳香基团取代的 C4-C30 烷醇。聚酯型多元醇为分子中含 15wt% 以上氧羰基结构 (-O-C(=O)-) 部分的聚酯型多元醇。聚酯型多元醇对烷醇的摩尔比为 1 : 1 至 100 : 1。

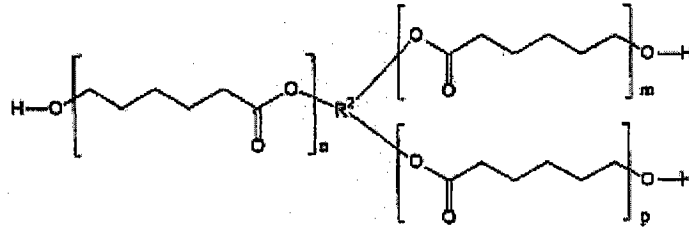
[0030] 优选聚酯型多元醇为聚内酯多元醇,是通过内酯单体与低分子量多元醇开环聚合而产生的化合物。内酯单体的例子包含 β -丙醇酸丙酯, γ -丁内酯, δ -戊内酯和 ϵ -己内酯。低分子量多元醇的例子包含:二元醇如乙二醇,二甘醇,丙二醇,1,4-丁二醇,1,5-戊二醇,1,6-己二醇和 1,8-辛二醇;以及三元醇如 2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇(三羟甲基丙烷),2-(羟甲基)-1,3-丙二醇,丙三醇和三乙醇胺。

[0031] 优选的聚酯型多元醇为聚己内酯多元醇,是通过 ϵ -己内酯单体与上述低分子量多元醇开环聚合而产生的化合物。在一个分子中具有两个或三个羟基的聚己内酯多元醇(聚己内酯二醇或聚己内酯三醇)的典型化学结构如下所示。该聚己内酯多元醇是在一个分子中具有至少一个(1-氧代己基-1,6-二基)氧基结构 (-C(=O)-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-) 的多元醇。



[0032] 其中, m 代表 0 以上的整数, n 代表 1 以上的整数, 并且 $m+n$ 是 2 以上整数; R^1 代表二价的有机基团(例如,亚乙基、四亚甲基等)。

[0033]



[0034] 其中, m 和 p 代表 0 以上的整数, n 代表 1 以上的整数, 并且 $m+n+p$ 是 2 以上整数; R^2 代表三价的有机基团 (例如, 丙烷 -1, 2, 3- 三取代基等)。

[0035] 例如, 通过 6 摩尔 ϵ -己内酯和 1 摩尔乙二醇开环聚合制得的聚己内酯多元醇具有下列结构式:

[0036]
$$\text{HO}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_3-\text{OH}$$

[0037] 聚己内酯多元醇在分子中有大约 35wt% 的氧羰基结构 ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$) 部分, 即,

[0038]
$$(44 \times 6) / (62 + 114 \times 6) = 0.354$$

[0039] 其中, ϵ -己内酯和乙二醇的分子量各自分别是 114 和 62, 以及氧羰基结构分子量为 44。

[0040] 此外, 聚己内酯多元醇的羟基重量当量是 373, 即,

[0041]
$$(62 + 114 \times 6) / 2 = 373$$

[0042] 其中, ϵ -己内酯的分子量除以羟基的数目。

[0043] 聚己内酯多元醇的分子量优选 300 至 5000, 更优选 400 至 2500。此外, 聚己内酯多元醇的羟基重量当量通常是 200 到 1250。

[0044] 另一种典型的聚酯型多元醇是通过二元醇与二元羧酸缩合聚合所得的聚酯型多元醇。二元醇的例子包含乙二醇、1, 3-丙二醇和 1, 4-丁二醇; 二元羧酸的例子包含琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸和环己烷二甲酸。

[0045] 以 100 重量份的芳香族聚异氰酸酯和醇类混合物的总量为基准, 聚酯型多元醇的量通常是 10 至 90 重量份, 优选 20 至 80 重量份。

[0046] C4-C30 可选地被一个以上芳香基团取代的烷醇包含 C4-C30 烷醇——具有 4 至 30 个总碳数的、可选地被一个以上芳香基团 (例如, 苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、甲基萘) 取代的烷醇及其混合物。其中, C4-C18 正烷烃基 -1- 醇是优选的。此外, 1-丁醇、1-己醇、1-辛醇、1-十二烷醇、2-辛基 -1- 十二烷醇、苯甲醇及其混合物是同样优选的。以 100 重量份的芳香族聚异氰酸酯和醇类混合物的总量为基准, C4-C30 可选地被一个以上芳香基团取代的烷醇的含量通常是 1 至 30 重量份。烷醇的含量通常设置为使得烷醇的 OH 基团对聚异氰酸酯中 NCO 基团的当量比为 1 : 0.01 至 1 : 0.4。

[0047] 芳香族聚异氰酸酯的例子包括: 4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI)、甲苯基二异氰酸酯 (TDI)、二异氰酸二甲苯酯 (XDI)、联甲苯胺二异氰酸酯 (TODI)、萘基 1, 5-二异氰酸萘酯 (NDI)、二异氰酸四亚甲基二甲苯酯 (TMXDI)、聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯 (聚 MDI) 和其衍生物 (例如, 改性物质如异氰脲酸酯、双缩脲和聚氨酯二酮 (urethodione))。其中, MDI、TODI 和聚 MDI 是优选的。在本发明中, 以 100 重量份的芳香族聚异氰酸酯和醇类混合物的总量为基准, 芳香族聚异氰酸酯的含量通常是 5 至 45 重量份。

[0048] 在本发明中,芳香族聚异氰酸酯中的异氰酸酯基(NCO)对多元醇中的羟基(OH)的摩尔比通常是1:0.9至1:1.5,优选1:1至1:1.2。

[0049] 聚氨酯树脂通常通过下述方法生产:使芳香族聚异氰酸酯与醇类混合物在含有生物活性物质的颗粒表面上、或者在覆盖含有生物活性物质的颗粒的涂膜上发生反应,必要时使用催化剂。

[0050] 芳香族聚异氰酸酯与醇类混合物的反应不特别限制,并且能够通过下述方法进行;例如,一种方法是将所有的芳香族聚异氰酸酯和醇类混合物混合并硬化;另外,也可以将少量有机溶剂与聚异氰酸酯和醇类混合物混合,并且在反应的同时除去溶剂。其反应条件可任选选择,然而,当温度升高时,羟基与异氰酸酯基的反应速度会提高。通过加入催化剂,能够加快反应速度。

[0051] 用于生产聚氨酯树脂的催化剂例子包含有机金属化合物,如乙酸钾、乙酸钙、辛酸亚锡、二乙酸二丁基锡、二氯二丁锡、二月桂酸二丁锡、硫代锡酸二丁锡、亚锡辛酸酯、二正辛基锡二月桂酸酯、钛酸异丙酯、2-乙基己酸铋、磷化氢、新癸酸锌、钛酸四丁酯、钒酸氧化异丙酯、锆酸正丙酯等;以及胺类催化剂,如三乙胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、三亚乙基二胺、N-甲基吗啉、N,N-二甲基二(十二基)胺、N-十二基吗啉、N,N-二甲基环己胺、N-乙基吗啉、二甲基乙醇胺、N,N-二甲基苄胺、2,4,6-三(二甲基氨基)苯酚等。

[0052] 在芳香族聚异氰酸酯与醇类混合物中的羟基充分反应之前,具有流动性的芳香族聚异氰酸酯和多元醇的混合物(必要时进一步加入催化剂)有时表示为未硬化的聚氨酯树脂。

[0053] 本发明的包膜颗粒是具有聚氨酯树脂涂层的含有生物活性物质的包膜颗粒,并且使用聚氨酯树脂的涂层可抑制含有生物活性物质的颗粒中生物活性物质的洗脱。本发明中,述及的在含有生物活性物质的颗粒中包含的生物活性物质是杀虫剂、杀真菌剂、除草剂、植物生长调节剂、驱虫剂、肥料等。

[0054] 用于杀虫剂、杀真菌剂、除草剂、植物生长调节剂、驱虫剂等的杀虫成分的实例包括:有机磷化合物,如杀螟松[0,0-二甲基-0-(3-甲基-4-硝基苯基)硫代磷酸酯]、倍硫磷[0,0-二甲基-0-(3-甲基-4-(甲硫基)苯基)硫代磷酸酯]、二嗪农[0,0-二乙基-0-2-异丙基-6-甲基嘧啶-4-基硫代磷酸酯]、毒死蜱[0,0-二乙基-0-3,5,6-三氯-2-吡啶基硫代磷酸酯]、乙酰甲胺磷[0,S-二甲基乙酰基磷酰胺硫酸酯]、杀扑磷[S-2,3-二氢-5-甲氧基-2-氧代-1,3,4-噻二唑-3-基甲基-0,0-二甲基二硫代磷酸酯]、乙拌磷[0,0-二乙基-S-2-乙基硫代乙基二硫代磷酸酯]、DDVP[2,2-二氯乙烯基二甲基磷酸酯]、硫丙磷[0-乙基-0-4-(甲硫基)苯基-S-丙基二硫代磷酸酯]、杀螟腈[0-4-苯腈-0-二甲基硫逐磷酸酯]、蔬果磷[2-甲氧基-4H-1,3,2-苯并二氧杂磷-2-硫醚]、乐果[0,0-二甲基-S-(N-甲基氨基甲酰甲基)二硫代磷酸盐]、稻丰散[乙基-2-二甲氧基硫磷基(苯基)乙酸酯]、马拉硫磷[二乙基(二甲氧基硫磷基硫代)琥珀酸酯]、敌百虫[二甲基-2,2,2-三氯-1-羟甲基磷酸酯]、保棉磷[S-3,4-二氢-4-氧代-1,2,3-苯并三嗪-3-基甲基-0,0-二甲基二硫代磷酸酯]、久效磷[二甲基(E)-1-甲基-2-(甲基氨基甲酰)乙烯基磷酸酯]和乙硫磷[0,0,0',0'-四乙基-S,S'-亚甲基二(二硫代磷酸酯)];

[0055] 氨基甲酸酯化合物,如仲丁威[2-仲丁基苯基甲基氨基甲酸酯]、丙硫克百威[乙基-N-{2,3-二氢-2,2-二甲基苯并咪唑-7-氧羰基(甲基)氨基硫代}-N-异丙基-β-丙

氨酸酯)、残杀威 [2-异丙氧基苯基-N-甲基氨基甲酸酯]、丁硫克百威 [2,3-二氢-2,2-二甲基-7-苯并[b]呋喃基-N-二丁基氨基硫代-N-甲基氨基甲酸酯]、西维因 [1-萘基-N-甲基氨基甲酸酯]、灭多威 [S-甲基-N-(甲基氨基甲酰氧基)硫赶亚氨逐乙酸酯]、乙硫苯威 [2-(乙基硫代甲基)苯基甲基氨基甲酸酯]、涕灭威 [2-甲基-2-(甲硫基)丙醛-O-甲基氨基甲酰腈]、去线威 [N,N-二甲基-2-甲基氨基甲酰亚氨基-2-(甲硫基)乙酰胺] 和苯硫威 [S-4-苯氧丁基-N,N-二甲基硫代氨基甲酸酯];

[0056] 合成除虫菊酯化合物,如醚菊酯 [2-(4-乙氧苯基)-2-甲基-1-(3-苯氧苯甲基)氧基丙烷]、氰戊菊酯 [(RS)- α -氰基-(3-苯氧苯甲基)(RS)-2-(4-氯代苯基)-3-甲基丁酸酯]、顺式氰代菊酯 [(S)- α -氰基-(3-苯氧苯甲基)(S)-2-(4-氯代苯基)-3-甲基丁酸酯]、甲氰菊酯 [(RS)- α -氰基-(3-苯氧苯甲基)-2,2,3,3-四甲基环丙烷羧酸酯]、氯氰菊酯 [(RS)- α -氰基-(3-苯氧苯甲基)(1RS)-顺式,反式-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、卞氯菊酯 [3-苯氧苯甲基(1RS)-顺式,反式-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、三氟氯氰菊酯 [(RS)- α -氰基-(3-苯氧苯甲基)(1RS,3Z)-顺式-3-(2-氯-3,3,3-三氟丙-1-烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、溴氰菊酯 [(S)- α -氰基-3-苯氧苯甲基(1R)-顺式-3-(2,2-二溴乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、乙氰菊酯 [(RS)- α -氰基-3-苯氧苯甲基(RS)-2,2-二氯乙烯基-1-(4-乙氧苯基)环丙烷羧酸酯]、氟胺氰菊酯 [α -氰基-3-苯氧苯甲基-N-(2-氯- α,α,α -三氟对甲苯基)-D-缬氨酸酯]、联苯菊酯 [2-甲基-3-苯基苯甲基-(1RS,3Z)-顺式-3-(2-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、卞螨醚 [2-(4-溴代二氟甲氧苯基)-2-甲基-1-(3-苯氧苯甲基)甲基丙烷]、四溴菊酯 [(S)- α -氰基-3-苯氧苯甲基(1R)-顺式-3-(1,2,2,2-四溴乙基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、氟硅菊酯 [(4-乙氧苯基)-{3-(4-氟-3-苯氧基苯基)丙基}二甲基甲硅烷]、右旋苯醚菊酯 [3-苯氧苯甲基(1R)-顺式,反式-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷羧酸酯]、苯醚氰菊酯 [(RS)- α -氰基-3-苯氧苯甲基(1R)-顺式,反式-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷羧酸酯]、右旋苄呋菊脂 [5-苯甲基-3-呋喃甲基(1R)-顺式,反式-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷羧酸酯]、氟丙菊酯 [(S)- α -氰基-3-苯氧苯甲基(1R,3Z)-顺式-2,2-二甲基-3-{3-氧代-(1,1,1,3,3,3-六氟丙氧基)丙烯基}环丙烷羧酸酯]、氟氯氰菊酯 [(RS)- α -氰基-4-氟-3-苯氧苯甲基-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、七氟菊酯 [2,3,5,6-四氟-4-甲基苯甲基(1RS,3Z)-顺式-3-(2-氯代-3,3,3-三氟-1-丙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、四氟苯菊酯 [2,3,5,6-四氟苯甲基(1R)-反式-3-(2,2-二氯乙烯基)-2,2-二甲基环丙烷羧酸酯]、胺菊酯 [3,4,5,6-四氢邻苯二甲酰亚氨基(1RS)-顺式,反式-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷羧酸酯]、丙烯除虫菊 [(RS)-2-甲基-4-氧代-3-(2-丙烯基)-2-环戊烯-1-基(1RS)-顺式,反式-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷羧酸酯]、右旋丙炔菊酯 [(S)-2-甲基-4-氧代-3-(2-丙炔基)-2-环戊烯-1-基(1R)-顺式,反式-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷羧酸酯]、烯炔菊酯 [(RS)-1-乙炔基-2-甲基-2-戊烯基(1R)-顺式,反式-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷羧酸酯]、炔咪菊酯 [2,5-二氧化-3-(2-丙炔基)咪唑烷-1-基甲基(1R)-顺式,反式-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷羧酸酯]、右旋炔呋菊酯 [5-(2-丙炔基)糠基(1R)-顺式,反式-2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙烯基)环丙烷

羧酸酯]和5-(2-丙炔基)糠基-2,2,3,3,-四甲基环丙烷羧酸酯;噻二嗪衍生物,如稻虱净[2-叔丁基亚氨基-3-异丙基-5-苯基-1,3,5-噻二嗪-4-酮];

[0057] 硝基咪唑烷衍生物;

[0058] 沙蚕毒素衍生物,如巴丹[S,S'-(2-二甲基氨基三甲基)二(硫代氨基甲酸盐)],杀虫环[N,N-二甲基-1,2,3-三噻烷-5-基胺]和杀虫磺[S,S'-2-二甲基氨基三亚甲基二(苯硫代磺酸酯)];

[0059] N-氰基脒衍生物,如N-氰基-N'-甲基-N'-(6-氯-3-吡啶甲基)乙脒;

[0060] 氯代烃类化合物,如硫丹[6,7,8,9,10,10-六氟-1,5,5a,6,9,9a-六氢-6,9-甲撑-2,4,3-苯并二氧杂噻品(benzodioxathiepine)氧化物]、γ-六六六[1,2,3,4,5,6-六六六]和三氯杀螨醇[1,1-二(4-氯代苯基)-2,2,2-三氯乙醇];

[0061] 苯甲酰苯基脲类化合物,如氟虫隆[1-{3,5-二氯-4-(3-氯-5-三氟甲基嘧啶-2-基氧基)苯基}-3-(2,6-二氟苯甲酰基)脲]、伏虫隆[1-(3,5-二氯-2,4-二氟苯基)-3-(2,6-二氟苯甲酰基)脲]和氟虫脲[1-{4-(2-氯-4-三氟甲基苯氧基)-2-氟苯基}-3-(2,6-二氟苯甲酰基)脲];

[0062] 甲脒类衍生物,如阿米曲拉[N,N-{(甲基亚氨基)甘油二甲醚}-二-2,4-二甲苯胺]和杀虫脒[N'-(4-氯-2-甲基苯基)-N,N-二甲基醋酸次甲醚(dimethylmethinimidamide)];

[0063] 硫脲衍生物,如丁醚脲[N-(2,6-二异丙基-4-苯氧基苯基)-N'-叔丁基二亚胺]、N-苯基吡唑化合物、噁虫酮[5-甲氧基-3-(2-甲基苯基)-1,3,4-噁二唑-2(3H)-酮]、溴螨酯[异丙基-4,4'-二溴苯乙醇酸酯]、三氯杀螨砜[4-氯代苯基-2,4,5-三氯苯基砜]、灭螨猛[S,S-6-甲基喹啉啉-2,3-二基二硫代碳酸酯]、克螨特[2-(4-叔丁基苯氧基)环己基丙-2-基亚硫酸酯]、苯丁锡[二{三(2-甲基-2-苯丙基)锡}氧化物]、噻螨酮[(4RS,5RS)-5-(4-氯代苯基)-N-氯代己基-4-甲基-2-氧代-1,3-四氢噻唑-3-氨基甲酰]、四螨嗪[3,6-二(氯代苯基)-1,2,4,5-四嗪]、达螨酮[2-叔丁基-5-(4-叔丁基苯甲基硫代)-4-氯哒嗪-3(2H)-酮]、唑螨酯[叔丁基(E)-4-[(1,3-二甲基-5-苯氧吡唑-4-基)亚甲基氨基氧基甲基]安息香酸盐]、吡螨胺[N-4-叔丁基苯甲基]-4-氯-3-乙基-1-甲基-5-吡唑氨基甲酰]、素酯混剂[四抗菌素、二活菌素、三活菌素]、噻螨醚[5-氯-N-[2-{4-(2-乙氧基乙基)-2,3-二甲基苯氧基}乙基]-6-乙基嘧啶-4-胺]、密灭汀、依维菌素、印苦楝子素[AZAD]、5-甲基[1,2,4]三唑[3,4-b]苯并噻唑;甲基-1-(丁基氨基甲酰)苯并咪唑-2-氨基甲酸酯、6-(3,5-二氯-4-甲基苯基)-3(2H)-哒嗪酮、1-(4-氯苯氧基)-3,3-二甲基-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)丁酮;(E)-4-氯-2-(三氟代甲基)-N-[1-(咪唑-1-基)-2-丙氧亚乙基]苯胺、1-[N-丙基-N-[2-(2,4,6-三氯苯氧)乙基]氨基甲酰基]异吡唑;(E)-1-(4-氯代苯基)-4,4-二甲基-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)-1-戊烯-3-醇、1-(4-氯代苯基)-4,4-二甲基-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)戊烯-3-醇;1-(2,4-二氯苯基)-4,4-二甲基-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基)戊烯-3-醇;4-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基丙基]-2,6-二甲基吗啉、2-(2,4-二氯苯基)-1-(1H-1,2,4-三唑-1-基)己烷-2-醇、硫代磷酸0,0二乙基-0-2-喹啉啉酯、硫代磷酸0-(6-乙氧基-2-乙基-4-氧代嘧啶(pyromidiny)))-0,0-二甲酯、2-二乙基氨基-5,6-二甲基

嘧啶-4-基二甲基氨基甲酰、对甲苯磺酸 4-(2,4-二氯苯甲酰)-1,3-二甲基-5-吡啶酯、4-氨基-6-(1,1-二甲基乙基)-3-甲硫基-1,2,4-三嗪-5(4H)-酮、2-氯-N-[(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)氨基羰基]苯磺酰胺、2-甲氧羰基-N-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氨基羰基]苯磺酰胺、2-甲氧羰基-N-[(4,6-二甲基嘧啶-2-基)氨基羰基]苯磺酰胺、2-甲氧羰基-N-[(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)氨基羰基]苯磺酰胺、2-乙氧羰基-N-[(4-氯-6-甲氧嘧啶-2-基)氨基羰基]苯磺酰胺、2-(2-氯乙氧基)-N-[(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)氨基羰基]苯磺酰胺、2-甲氧羰基-N-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氨基羰基]苯甲磺胺、2-甲氧羰基-N-[(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基)氨基羰基]噻吩-3-氨基磺酰、4-乙氧羰基-N-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)氨基羰基]-1-甲基吡啶-5-氨基磺酰、2-[4,5-二氢-4-甲基-4-(1-甲基乙基)-5-氧代-1H-咪唑-2-基]-3-喹啉羧酸、2-[4,5-二氢-4-甲基-4-(1-甲基乙基)-5-氧代-1H-咪唑-2-基]-5-乙基-3-嘧啶羧酸、甲基-6-(4-异丙基-4-甲基-5-氧代咪唑啉-2-基)间甲苯酸酯、甲基-2-(4-异丙基-4-甲基-5-氧代咪唑啉-2-基)对甲苯酸酯、2-(4-异丙基-4-甲基-5-氧代咪唑啉-2-基)烟酸、N-(4-氯代苯基)甲基-N-环戊基-N'-苯基脲；(RS)-2-氰基-N-[(R)-1-(2,4-二氯苯基)乙基]-3,3-二甲基丁酰胺、N-(1,3-二氢-1,1,3-三甲基异苯并呋喃-4-基)-5-氯-1,3-二甲基吡啶-4-氨基甲酰、N-[2,6-二溴-4-(三氟甲氧基)苯基]-2-甲基-4-(三氟甲基)-5-咪唑氨基甲酰、2,2-二氯-N-[1-(4-氯代苯基)乙基]-3-甲基环丙烷氨基甲酰、甲基(E)-2-2-6-(2-氰基苯氧基)-4-氧基-苯基-3-甲氧基丙烯酸酯、5-甲基-1,2,4-三唑[3,4-b]苯并噻唑、3-烯丙氧基-1,2-苯并异噻唑-1,1-二氧化物、二异丙基-1,3-二硫戊环-2-亚基丙二酸酯和 0-4-甲硫基磷酸-0,0-二丙酯。

[0064] 本发明中的肥料是含有不同元素比如氮、磷、钾、硅、镁、钙、锰、硼、铁等的成分，适合于给土壤、植物栽培施加所需营养，其例子包含氮肥成分，如，尿素、硝酸铵、硝酸铵镁、氯化铵、硫酸铵、磷酸铵、硝酸钠、硝酸钙、硝酸钾、石灰氮、甲醛缩脲(UF)、乙醛缩脲(CDU)、异丁醛缩脲(IBDU)和脘基脲(GU)；磷肥成分，比如过磷酸钙、石灰三元过磷酸钙、熔化磷、腐殖酸磷、锻烧磷、烧结磷、过磷酸镁、聚磷酸铵、偏磷酸钾、偏磷酸钙、磷酸镁、硫酸磷酸铵、磷酸硝酸铵钾、盐酸磷酸铵等；钾肥成分，比如氯化钾、硫酸钾、硫酸钠钾、硫酸镁钾、碳酸氢钾、磷酸钾等；硅酸肥成分，比如硅酸钙等；镁肥成分，比如硫酸镁、氯化镁等；钙肥成分，比如氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙等；锰肥成分，比如硫酸锰、硫酸镁锰、矿渣锰等；硼肥成分，比如硼酸、硼酸盐等；铁肥成分，比如钢渣等。

[0065] 在本发明中含有生物活性物质的颗粒可以是生物活性物质本身、或者在载体上承载生物活性物质的材料。含有生物活性物质的颗粒可以含有不同种类的生物活性物质。本发明的包膜颗粒可以同时含有数种含有生物活性物质的颗粒作为内核。

[0066] 承载生物活性物质的载体的例子包含：高岭土矿物，比如高岭石等；矿物载体，比如蒙脱土、蒙皂石、滑石粉、叶蜡石、含水硅酸钙、碳酸钙、沸石、石膏粉等；植物载体，比如纤维素、谷壳、淀粉、大豆粉等；水溶性载体，比如乳糖、蔗糖、糊精、氯化钠、三磷酸钠等。这些载体能够适当地组合使用。

[0067] 在本发明中，述及的含有生物活性物质的颗粒是：含有杀虫活性化合物的杀虫颗粒，该化合物的例子如杀虫剂、杀真菌剂、除草剂、植物生长调节剂、驱虫剂等；颗粒肥料；

含有肥料和杀虫活性成分等的含杀虫剂颗粒肥料。

[0068] 而本发明的包膜颗粒,可例举出下述实施方式。

[0069] 一种通过用聚氨酯树脂涂敷含有生物活性物质的颗粒而获得的包膜颗粒,所述聚氨酯树脂是通过使 5 至 45 重量份的芳香族聚异氰酸酯与醇类混合物进行反应而获得的,该醇类混合物含有 10 至 90 重量份的分子中含 15wt% 氧羰基结构 (-O-C(=O)-) 部分的聚酯型多元醇和 1 至 30 重量份的 C4-C30 可选地被一个以上芳香基团取代的烷醇。

[0070] 一种通过用聚氨酯树脂涂敷含有生物活性物质的颗粒而获得的包膜颗粒,所述聚氨酯树脂是通过使 5 至 45 重量份芳香族聚异氰酸酯与醇类混合物进行反应而获得,该醇类混合物包含 25 至 80 重量份聚酯型多元醇和 1 至 30 重量份烷醇。

[0071] 一种通过用聚氨酯树脂涂敷含有生物活性物质的颗粒而获得的包膜颗粒,所述聚氨酯树脂是通过使 5 至 45 重量份芳香族聚异氰酸酯与醇类混合物进行反应而获得的,该醇类混合物包含 10 至 90 重量份聚己内酯多元醇和 1 至 30 重量份烷醇。

[0072] 一种通过用聚氨酯树脂涂敷含有生物活性物质的颗粒而获得的包膜颗粒,所述聚氨酯树脂是通过使 5 至 45 重量份芳香族聚异氰酸酯与醇类混合物进行反应而获得的,该醇类混合物包含 30 至 80 重量份聚己内酯多元醇和 1 至 30 重量份烷醇。

[0073] 一种通过用聚氨酯树脂涂敷含有肥料的颗粒而获得的包膜肥料颗粒,所述聚氨酯树脂是通过使 5 至 45 重量份芳香族聚异氰酸酯与醇类混合物进行反应而获得的,该醇类混合物包含 10 至 90 重量份聚己内酯多元醇和 1 至 30 重量份烷醇。

[0074] 一种通过用聚氨酯树脂涂敷含有肥料的颗粒而获得的包膜肥料颗粒,所述聚氨酯树脂是通过使 5 至 45 重量份芳香族聚异氰酸酯与醇类混合物进行反应而获得的,该醇类混合物含有 30 至 80 重量份聚己内酯多元醇和 1 至 30 重量份烷醇。

[0075] 本发明的包膜颗粒能够通过如下方法制备:用上述制成的聚氨酯树脂围绕含有生物活性物质的颗粒形成涂层。涂敷方法不特别限制。需述及的是,例如:(1) 一种方法,其中单独制备的聚氨酯树脂溶液或乳液围绕含有生物活性物质的颗粒进行喷雾,然后除去溶剂以获得涂层;(2) 一种方法,其中将芳香族聚异氰酸酯和醇类混合物同时地、或者依序加至含有生物活性物质的颗粒,并且在含有生物活性物质的颗粒的表面制备聚氨酯树脂从而获得涂层;以及其他的方法。

[0076] 芳香族聚异氰酸酯与醇类混合物的反应温度通常为 20 至 200 °C,优选 50 至 150 °C。

[0077] 倘若在本发明的包膜颗粒中的涂膜均匀,即使用于涂层的树脂的用量较小,也可以得到期望的洗脱抑制能力。因此,优选聚氨酯树脂是在含有生物活性物质的颗粒材料的表面上没有溶剂的条件下,通过使芳香族聚异氰酸酯与醇类混合物进行反应而产生的。

[0078] 本发明的包膜颗粒用于在农业领域应用的例子包括:包膜颗粒肥料、包膜杀虫剂颗粒、固体杀虫剂微胶囊、固体杀虫剂微球体等。

[0079] 在获得本发明的包膜颗粒时,在产生聚氨酯树脂过程中,如果未硬化的聚氨酯树脂在一定温度下一定期间内具有合适的流动性,则无需在树脂模制中使用溶剂,就能够进行涂敷。

[0080] 在本发明的包膜颗粒中,考虑到生物活性物质洗脱抑制能力,优选聚氨酯树脂具有沸点为 100 °C 以上的疏水性液体化合物。通常将疏水性液体化合物浸于聚氨酯树脂中,

或者支撑在其表面上。该疏水性液体化合物是 20℃ 的液体,并且其例子包含:脂肪烃,比如液体石蜡等;芳香烃,如苯基二甲苯基乙烷、二苯乙烯二甲苯、烷基苯(Solvesso 150; Exxon-Mobile Chemical 公司的商品名)等;脂肪酸酯化合物,如植物油(例如,豆油、棉籽油)等。

[0081] 在本发明的包膜颗粒中,优选上述疏水性液体化合物在本发明的核心颗粒材料中的含量是 0.01 至 5wt%。一般来讲,优选疏水性液体化合物的加入量为如下程度:在核心颗粒的表面上略微存在疏水性液体化合物。

[0082] 以下参照用于生产包膜颗粒肥料实施例的方法,来更详细地阐述用于生产本发明包膜颗粒的方法。

[0083] 颗粒肥料的粒子在比如喷流装置、滚锅、滚筒等装置中被制成流化状况或翻滚状况。粒子的大小不特别限制,通常是 0.1 至 15mm,并且其形状优选是球形,还可以是其他的构造比如柱状体等。必要时,将该粒子在流化或翻滚状况下加热。接着,将未硬化聚氨酯树脂加至处于流化或翻滚状况下的粒子中,该未硬化聚氨酯树脂包含芳香族聚异氰酸酯、醇类混合物、必要时可加入的催化剂。该加入法可以是一种在快速添加前混合各组分的方法,或者是一种将各组分分别加入的方法。此后,在维持粒子流化或翻滚状况的同时,芳香族聚异氰酸酯中的异氰酸酯基与醇类混合物中的羟基进行反应,借此,粒子的表面被涂敷了聚氨酯树脂。优选控制待加入的聚氨酯树脂的含量,以使得在该操作中形成的涂膜厚度通常是 1 至 20 μm。另外,当必需较大厚度的涂膜时,聚氨酯树脂涂膜的厚度能够通过重复上述操作而被增大。

[0084] 本发明的包膜颗粒,其聚氨酯树脂包膜厚度通常为 1 至 1000 μm,优选 8 至 400 μm,并且其含量通常为 1 至 20wt% (根据本发明包膜颗粒材料),优选 3 至 16wt%。

[0085] 本发明的包膜颗粒的颗粒尺寸通常是 0.1 至 15mm。

[0086] 当聚氨酯树脂具有疏水性液体化合物时,本发明的包膜颗粒肥料能够通过如下方法制备:一种方法是将疏水性液体化合物与未硬化的聚氨酯树脂同时加至颗粒肥料中;一种方法是在用聚氨酯树脂涂敷前,将疏水性液体化合物加至颗粒肥料中;一种方法是在用聚氨酯树脂涂敷之后,将疏水性液体化合物加至涂敷有聚氨酯树脂的颗粒肥料中;以及其他方法等。在上述用于生产包膜颗粒肥料的方法中,优选的制造方法是,在用聚氨酯树脂涂敷之前将疏水性液体化合物加至颗粒肥料中。

实施例

[0087] 以下通过随后提及的生产实施例和测试实施例来更详细地阐述本发明,但是本发明不仅仅局限于实施例。

[0088] 参照例(聚氨酯树脂膜的产生)

[0089] 聚氨酯树脂薄膜在如下条件下制造:

[0090] 将如表 1 和表 2 所述聚酯型多元醇和烷醇与 2,4,6-三(二甲基氨基)苯酚(催化剂)在约 50℃ 下均匀混合,然后,加入芳香族聚异氰酸酯,快速混合并使用厚度设置为约 125 μm 的涂板器拉成薄片(用于降解测试)。使拉出的树脂在 70℃ 下静止不动保持 3 小时,以引起硬化,获得聚氨酯树脂膜(A)至(F)和(a)。

[0091] 表 1

[0092]

	化合物名称	A	B	C	D
聚异氰酸酯	聚合 MDI (NCO 当量: 136)	25.0	25.0	25.0	25.0
聚酯多元醇	聚己内酯二醇 A (OH 当量: 265)				1.3
	聚己内酯二醇 B (OH 当量: 492)	63.3	64.6	65.9	65.0
	聚己内酯二醇 C (OH 当量: 1002)	8.2	5.6	3.0	
烷醇	1-丁醇 (Mw:74)	3.5			
	1-己醇 (Mw:102)		4.8		
	1-辛醇 (Mw:130)			6.1	
	1-十二烷醇 (Mw:183)				8.7
催化剂	2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚	0.05	0.05	0.05	0.05
总量(wt%)		100.05	100.05	100.05	100.05

[0093] 表 2

[0094]

	化合物名称	E	F	a
聚异氰酸酯	聚 MDI (NCO 当量: 136)	25.0	25.0	25.0
聚酯多元醇	聚己内酯二醇 A (OH 当量: 265)	7.6		18.1
	聚己内酯二醇 B (OH 当量: 492)	53.3	64.9	56.9
	聚己内酯二醇 C (OH 当量: 1002)		5.0	
烷醇	2-辛基-1-十二醇 (Mw:301)	14.1		
	苯甲醇 (Mw:108)		5.1	
催化剂	2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚	0.05	0.05	0.05
总量(wt%)		100.05	100.05	100.05

[0095] 在上述表 1 和 2 中:

[0096] 聚 MDI (Sumidur 44V-10, Sumika Bayer Urethane 株式会社制造);

[0097] 聚己内酯二醇 A (Placel 205, Daicel 化学工业有限公司制造);

[0098] 聚己内酯二醇 B (Placel 210, Daicel 化学工业有限公司制造);

[0099] 聚己内酯二醇 C (Placel 220, Daicel 化学工业有限公司制造);

[0100] 1-丁醇 (Wako Pure 化学工业有限公司制造);

[0101] 1-己醇 (Wako Pure 化学工业有限公司制造);

[0102] 1-辛醇 (Wako Pure 化学工业有限公司制造);

[0103] 1-十二烷醇 (Wako Pure 化学工业有限公司制造);

[0104] 2-辛基-1-十二烷醇 (Wako Pure 化学工业有限公司制造);

[0105] 苯甲醇 (Wako Pure 化学工业有限公司制造);

[0106] 2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚 (TAP, Kayaku Akzo 公司制造)。

[0107] 测试实施例 1 (聚氨酯树脂膜在土壤中的降解)

[0108] 将膜 (A) 至 (F) 和 (a) 切割成 20mm×20mm 的大小, 并且埋入在 Hyogo 县田野中得到的土壤中 (含水量为 25.9% 的粘质壤土), 并且保持在 28℃。在保存期间, 适当地再在土壤中补充水分, 并且保持恒定。在三个月后, 回收这些薄膜, 用水清洗并干燥, 然后测量薄膜重量减小比率。结果如表 3 所示。

[0109] 测试实施例 2 (聚氨酯树脂膜的膜渗透性测试)

[0110] 使用膜渗透性实验装置 (VIDREX 制造,用于平板薄膜),测量薄膜 (A)、(B)、(C) 和 (D) 中的尿素的膜渗透性。将 53mL 的 72% 尿素水溶液装入膜渗透性实验装置的一个小室内,并且将 53mL 的去离子水装入另一个小室内 (接受器一侧)。将薄膜夹在这些小室之间,并且保持在 50℃。在测试期间,用搅拌器搅拌每个小室中的溶液。在给定的天数后,水溶液被从接受器一侧取样,并且测量渗透过薄膜的尿素的量。基于通过下述计算公式计算出的膜渗透程度,假设薄膜 (a) 的膜渗透程度是 1,将各聚氨酯树脂膜的膜渗透的相对程度如表 3 所示。

[0111] [膜渗透程度 (mol/(hr×m))] = [每单位面积尿素渗透摩尔量 (mol/(hr×m²))] × ([薄膜厚度 (m)])

[0112] 表 3

[0113]

薄膜	土壤中减少率 (%)	渗透相对程度
A	7.4	0.68
B	7.0	0.67
C	5.8	0.20
D	10.7	0.59
E	5.3	
F	6.0	

[0114] 生产实施例 1

[0115] 在随后描述的条件下,包膜颗粒肥料是通过用表 1 中所述的聚氨酯树脂原料组合物 (C) 涂敷粒状尿素 (大粒尿素,颗粒尺寸为约 3mm,颗粒数量为每克 60 粒) 而产生的。

[0116] 在转动的槽中,使 1000 重量份的粒状尿素呈翻滚状况,并且将粒状尿素通过热空气加热至约 70℃。接着,加入 15 重量份的液体石蜡,并且继续滚动 10 分钟。进一步加入 5 重量份的未硬化的具有表 1 中所述配方的聚氨酯树脂。未硬化聚氨酯树脂在临使用前,通过在约 70℃ 下均匀混合聚酯多元醇、烷醇和 2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚(催化剂)、再加入芳香族聚异氰酸酯并迅速混合而制备。在添加未硬化的聚氨酯树脂后,混合物在加热下保持翻滚状况 3 分钟以上。此外,重复所述添加未硬化聚氨酯树脂并在加热下保持翻滚状况的操作,直至添加的未硬化聚氨酯树脂的总量达到 100 重量份。此后,将混合物冷却至室温左右,得到包膜颗粒尿素 (C)。

[0117] 生产实施例 2

[0118] 将 8 重量份 N-(1,1,3-三甲基-2-氧杂-4-二氢茛基)-5-氯-1,3-二甲基吡啶-4-羧酰胺、1.6 重量份含水二氧化硅 (TOKUSEAL GU-N, Tokuyama Soda 株式会社制造) 和 8 重量份膨润土 (BENTONITE FUJI, Hojun Kogyo 株式会社制造) 充分混合,然后通过喷射磨碎。将 17.6 重量份上述获得的粉碎材料、4.5 重量份包含 3.15 重量份 [(E)-1-(2-氯-1,

3-噻唑-4-基甲基)-3-甲基-2-硝基胍]和1.35重量份粘土(SHOKOSAN Clay S, Shokosan Kogyosho 株式会社制造)的磨碎的混合物、3重量份含2.5重量份聚乙烯醇(GOHSENOL GL-05, Nippon 合成化学工业有限公司制造)和0.5重量份PVA 217S(Kuraray 有限公司制造)的混合物、12重量份膨润土(BENTONITE FUJI, Hojun Kogyo 株式会社制造)、2重量份聚氧化乙烯苯乙基苯基醚(SOLPOL T-20, Toho 化学工业有限公司制造)和51.9重量份碳酸钙粉末(TANCAL NN 200, Nitto Funka Kogyo 株式会社制造)在汁液混合器中充分混合,得到粉末混合物。向该粉末混合物中加入15重量份的含有12.0重量份砂糖和1.5重量份尿素溶于其中的水,将混合物充分捏和。通过装有0.9mm直径筛子的压紧挤出式颗粒机将得到的捏和材料粒化,并且调节颗粒尺寸。然后,将颗粒在60℃下干燥15分钟,得到呈柱体形式的内核(粒度大小:1400至850 μm ;横截面平均直径:0.9mm ϕ)。

[0119] 在转动的槽中,使100重量份的上述内核呈翻滚状况,并且将上述内核通过热空气加热至约70℃。然后,加入0.25重量份如表1所述的未硬化的聚氨酯树脂(D)。未硬化的聚氨酯树脂(D)通过下述方法获得:先将如表1所述聚酯多元醇、烷醇和2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚(催化剂)在约50℃下均匀混合,在临使用前加入芳香族聚异氰酸酯并迅速混合。在添加未硬化的聚氨酯树脂后,在加热下保持翻滚状况3分钟以上。另外,重复所述添加未硬化聚氨酯树脂并在加热下保持翻滚状况3分钟的操作,直至添加的未硬化聚氨酯树脂的总量达到4.00重量份。此后,将混合物冷却至室温左右,得到包膜杀虫剂颗粒。

[0120] 测试例3

[0121] 将200mg由生产实例2中所得的包膜杀虫剂颗粒置于100mL玻璃试管中,向其中加入100mL去离子水,并且使该混合物在25℃下静置。在一周后,取样少量的混合物,并且测量从包膜杀虫剂颗粒洗脱的N-(1,1,3-三甲基-2-氧杂-4-二氢茛基)-5-氯-1,3-二甲基吡唑-4-羧酰胺的含量。洗脱率为73%。

[0122] 工业实用性

[0123] 在含有生物活性物质的包膜颗粒中,形成涂层的树脂显示出在土壤中的可降解性,并且有合适的生物活性物质洗脱的可控性。