

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

A01N 25/34

C08J 3/22

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97198810.2

[43]公开日 1999 年 10 月 27 日

[11]公开号 CN 1233149A

[22]申请日 97.8.13 [21]申请号 97198810.2
[30]优先权
[32]96.8.19 [33]US [31]08/699,464
[86]国际申请 PCT/US97/14259 97.8.13
[87]国际公布 WO98/07318 英 98.2.26
[85]进入国家阶段日期 99.4.14
[71]申请人 巴特勒记忆研究所
地址 美国华盛顿
[72]发明人 D·C·卡塔尔多
P·范沃里斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 杨九昌

权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 制造控制释放装置的方法
[57]摘要

本发明是一种制备无缺陷的控制释放装置的方法。根据本发明的一个方面,涉及一种具有如下步骤的方法:先将活性化学品与干燥的载体组合入结合易碎混合物中,接着在形成装置前,将此结合易碎混合物与聚合物料坯组合。根据本发明的另一方面,涉及一种具有如下步骤的方法:将铸塑聚氨酯与活性化学品一起加热并混合成第一溶液,将三烷醇胺与软片段交联剂一起加热混合成第二溶液,并将此二种溶液混合。本发明的再一方面

是铸塑聚氨酯的组合物。

ISSN 1000-4274

权 利 要 求 书

1. 一种制造具有聚合物、载体和活性化学品的控制释放装置的方法，所述的方法具有如下步骤：

(a) 确保活性化学品与载体可掺合；

5 (b) 去除载体中的水分；

(c) 将与干燥的载体一起的活性化学品掺合入结合易碎混合物中；

(d) 将结合易碎混合物加入到适量的聚合物料坯中，形成可成型混合物；

10 (e) 将可成型混合物定型成控制释放装置。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述的聚合物料坯是聚合物粉末。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中，步骤 (d) 包含如下步骤

15 (i) 将结合易碎混合物分散入适量的聚合物粉末中，其中聚合物粉末的量按重量计大于结合易碎混合物的量，由此制造预混物；

(ii) 将预混物与附加量的聚合物粉末混合，其中附加量按重量计大于预混物的量，由此制造可成型混合物。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中，步骤 (a) 包含将所述的活性化学品加热，并降低其粘度。

20 5. 根据权利要求 1 的方法，其中，步骤 (b) 包含将所述的载体加热。

6. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述的活性化学品是合成除虫菊酯。

25 7. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述的聚合物是热塑性塑料或热固性塑料。

8. 根据权利要求 6 的方法，其中，所述的热塑性塑料选自聚乙烯、聚酯、聚氨酯、聚丙烯、氨酯、Kraton、pellethane 及其组合。

9. 根据权利要求 6 的方法，其中，所述的热固性塑料选自铸塑聚氨酯、聚烯烃、环氧树脂类、aromatics 及其组合。

30 10. 根据权利要求 6 的方法，其中，所述的合成除虫菊酯选自苧呋菊酯和氯菊酯。

11. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述的载体是炭黑。

12. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述的载体为至多大约 40wt %。

13. 根据权利要求 12 的方法，其中，所述的载体为至多大约 10wt %。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中，所述的载体为至多大约 5wt %。

15. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述的活性化学品为至多大约 33wt %。

16. 根据权利要求 15 的方法，其中，所述的活性化学品为至多大约 20wt %。

17. 根据权利要求 16 的方法，其中，所述的活性化学品的量少于或等于大约 10wt %。

18. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述的活性化学品与所述的载体的重量比为大约 2:1。

19. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述的聚合物料坯是预聚物。

20. 根据权利要求 19 的方法，其中，步骤(d)包含如下步骤

(i) 选择所述的预聚物是一种胺可固化弹性体预聚物；

(ii) 将弹性体预聚物加热，制成第一溶液；

(iii) 将胺与软片段交联剂一起加热并混合，制成第二溶液；

(iv) 将结合易碎混合物与第一溶液、第二溶液或二者混合，和

(v) 将所述的第二溶液与所述的第一溶液一起倒入合并的溶液中，并继续加热，同时混合所述的合并的溶液入可成型混合物中。

21. 根据权利要求 19 的方法，其中，所述的成型是浇铸。

22. 根据权利要求 20 的方法，其中，所述的预聚物是 solithane。

23. 根据权利要求 20 的方法，其中，所述的胺是烷醇胺。

24. 根据权利要求 20 的方法，其中，所述的烷醇胺的量大于 0.2wt %。

25. 一种制造具有聚合物和活性化学品的控制释放装置的方法，该方法包含如下步骤：

(a) 选择一种胺可固化弹性体预聚物；

(b) 将预聚物加热，制成第一溶液；

(c) 加热并混合带有软片段交联剂的三烷醇胺，制成第二溶液；

(d) 将活性化学品混合入第一溶液、第二溶液或二者中, 和
(e) 将所述的第二溶液与所述的第一溶液一起倒入合并的溶液中, 并继续加热, 同时混合所述的合并的溶液入可浇铸混合物中; 和
(e) 浇铸所述可浇铸混合物。

5 26. 根据权利要求 25 的方法, 其中, 所述的预聚物选自 solithane、芳族聚合物、pellethane、脂族聚合物、聚异戊二烯、环氧树脂、羧化乳胶及其组合。

27. 根据权利要求 25 的方法, 其中, 所述的胺是烷醇胺。

28. 根据权利要求 27 的方法, 其中, 所述的烷醇胺是三烷醇胺。

10 29. 根据权利要求 28 的方法, 其中, 所述的三烷醇胺的量大于 0.2wt%。

30. 根据权利要求 25 的方法, 其中, 还包含将载体混合入第一溶液中。

31. 根据权利要求 30 的方法, 其中, 所述的载体是炭黑。

15 32. 根据权利要求 25 的方法, 其中, 所述的倒入包含如下步骤: 将所述的第一溶液倒入第二溶液中。

33. 根据权利要求 25 的方法, 其中, 所述活性化学品具有至少一个与所述胺可固化弹性体预聚物反应的官能团。

20 34. 根据权利要求 33 的方法, 其中, 所述的第二溶液含有胺、软片段交联剂和所述的活性化学品。

35. 根据权利要求 34 的方法, 其中, 所述的倒入包含将不含活性化学品的第一溶液倒入所述的第二溶液中。

36. 用权利要求 25 的方法制成的微海绵。

25 37. 一种控制释放组合物, 它包含含有活性化学品的氨酯, 其中, 改进之处包含:

(a) 所述的氨酯是具有 ur 键的铸塑聚氨酯;

(b) 软片段交联剂; 和

(c) 含量为大约 1.0wt%至大约 5wt%的三烷醇胺交联剂/催化剂。

30 38. 根据权利要求 37 的组合物, 其中, 所述的铸塑聚氨酯的量为至少 54wt%。

39. 根据权利要求 37 的组合物, 其中, 所述的软片段交联剂的量

为至多大约 26wt%。

40. 根据权利要求 37 的组合物，其中，所述的活性化学品的量为大约 0.5wt%至大约 33wt%。

41. 根据权利要求 37 的组合物，还包含载体。

5 42. 根据权利要求 41 的组合物，其中，所述的载体选自炭黑、活性炭、石墨、矾土、硅矾土及其组合。

43. 根据权利要求 41 的组合物，其中，所述的载体的量为至少 5wt%。

说明书

制造控制释放装置的方法

相关申请的交互参考

5 本申请是 95 年 7 月 6 日申请的申请系列号为 08/482,300 的接续申请，现为_____。

发明领域

10 本发明一般地涉及制造控制释放的装置的方法。更具体的说，本发明是一种将活性化学品合并入聚合物中，或将活性化学品合并入与载体一起的聚合物，用于控制植物、害虫、气味、医药或其它控制释放目的的方法。在本申请中，害虫包括但不限于蜘蛛、千足虫、昆虫，特别是爬行昆虫、有翅昆虫和钻蛀性昆虫。爬行昆虫包括但不限于蟑螂、蚂蚁、衣鱼和蠹蝽。有翅昆虫包括但不限于蝇、蚋、蚊、螳螂、蚱蜢和黄蜂。钻蛀性昆虫包括但不限于根部蛀虫、白蚁和钻蛀性甲虫。

15 发明背景

控制释放装置用来控制植物和害虫。大多数控制释放装置是活性化学品例如农药与聚合物例如聚乙烯的组合。其它控制释放装置包括载体，例如炭黑。

20 1986 年 2 月 14 日申请的南非专利 86133，标题为“滴灌系统”，描述了用于制造防止根侵入的滴水发射器的母炼胶。该母炼胶是一种 58 份质量的聚乙烯粉与 18 份质量的炭黑的掺合物并加热到 70℃。分别地，24 份质量的氟乐灵加热到融熔，氟乐灵与融熔的氟乐灵缓慢加入上述聚合物/炭黑混合物中，制得含有约 20-33wt%氟乐灵的易碎混合物。此易碎母炼胶再进一步与按质量计 90%的合成树脂合并，制造
25 出含有约 1-5wt%氟乐灵的母炼胶组合。之后将此母炼胶组合注模。此母炼胶方法特别是针对高耐量的装置，其中需要在母炼胶中的氟乐灵稀溶液（即，30wt%至 5wt%氟乐灵）。

30 然而，现已发现，此母炼胶组合在注模期间存在一定的问题。具体地说，当此母炼胶通过注模机时，母炼胶的温度增加，因此增加氟乐灵的蒸汽压，造成蒸发的氟乐灵从母炼胶中逸出，产生气泡和空隙，其体积大于注模产品的约 10%，大小为 0.05mm 至 0.5mm。通过在注模前增加母炼胶组合的混合时间，可以部分地克服氟乐灵增加的蒸汽压

问题。然而，增加的混合时间不能完全消除气泡和空隙。除了生产问题之外，气泡和空隙使产品的寿命降低。当空隙和气泡存在时，活性化学品释放的要比所期望的快，且释放速率是不可预测的。

因此，需要一种制造控制释放装置的方法，它是可塑的，且无裂缝、气泡和空隙，更具体地说，需要一种制造可注模的控制释放装置的方法。

发明概述

本发明是一种制造具有更少的气泡和空隙的控制释放装置的方法。根据本发明的一个方面，提供一种方法，该方法包括如下步骤，
10 先将活性化学品与干燥的载体组合入结合的易碎混合物中，接着在形成装置前，通过将结合的易碎混合物与聚合物料坯组合，制造可成型混合物。结合易碎混合物是这样一种混合物，其中活性化学品在与暴露于聚合物料坯之前与载体结合。这点明显不同于现有技术。在现有技术中，活性化学品（氟乐灵）是加入到聚合物/载体混合物中，其中
15 一部分活性化学品（氟乐灵）自由地涂敷在聚合物颗粒的表面或与单体液体混合，而不与载体颗粒接触，同时，第二部分活性化学品（氟乐灵）变成与载体结合。术语“结合”包括除了吸附到表面外，还吸附到载体颗粒体积的内部，涂敷在载体颗粒的表面，或二者。根据本发明，一部分活性化学品或许从载体“渗透”到聚合物料坯的表面或
20 其中，这样活性化学品的“渗透”部分不与载体颗粒接触或结合，但是进行“渗透”的活性化学品的量大大少于现有技术的涂敷或混合在易碎混合物中的活性成分的量，观察到的气泡和空隙更少。

根据本发明的另一方面，提供一种聚合物的微海绵，它吸附活性化学品，使活性化学品湿润到微海绵的表面，不从表面上滴落或在表
25 面上结晶，这样，当昆虫与表面接触时，活性化学品从表面转移到昆虫上。从微海绵内部出来的活性化学品填补被去除的活性化学品在表面上的位置。

微海绵是根据具有如下步骤的方法制造的，将胺可固化弹性体预聚物（铸塑聚氨酯）与活性化学品一起加热并混合成第一溶液，将胺
30 （三烷醇胺）与软片段交联剂一起加热并混合成第二溶液，并将此二种溶液混合。本发明的另一方面是铸塑聚氨酯的组合物。

本发明的主题具体指出并在本说明书的结论部分明确要求。然

而，通过参考下列描述和所附的附图，其中相似的参考特征是指相似的要素，可以更好地理解操作的组织与方法，以及其另外的优点和目标。

附图简述

- 5 图 1a 是对于聚乙烯对照，白蚁侵入与时间的曲线图。
图 1b 是对于 microthene 对照，白蚁侵入与时间的曲线图。
图 1c 是对于带有氯菊酯的 HDPE，白蚁侵入与时间的曲线图。
图 1d 是对于带有氯菊酯的 LDPE，白蚁侵入与时间的曲线图。
图 1e 是对于带有七氟菊酯的 HDPE，白蚁侵入与时间的曲线图。
10 图 1f 是对于带有 5%氯氟氰菊酯的 HDPE，白蚁侵入与时间的曲线图。
图 1g 是对于带有 2%氯氟氰菊酯的 HDPE，白蚁侵入与时间的曲线图。
图 1h 是对于带有七氟菊酯的 LDPE，白蚁侵入与时间的曲线图。
15 图 1i 是对于带有 1%氯氟氰菊酯的 HDPE，白蚁侵入与时间的曲线图。
图 1j 是对于带有 2%七氟菊酯的 HDPE，白蚁侵入与时间的曲线图。

优选实施方案描述

第一方面

- 20 根据本发明的第一方面，提供一种制造具有聚合物、载体和活性化学品的控制释放装置的方法，所述的方法具有如下步骤：
- (a) 确保活性化学品与载体掺合；
 - (b) 去除载体中的水分；
 - (c) 将与干燥的载体一起的活性化学品掺合入结合易碎混合物
25 中；
 - (d) 将结合易碎混合物加入到适量的聚合物料坯中，形成可成型混合物；
 - (e) 将可成型混合物定型成控制释放装置。

30 在先将活性化学品与干燥的载体掺合时，无或仅有极少量的聚合物料坯存在，以避免在成型期间产生裂缝，对于本发明而言是关键的。

载体优选含碳产品，例如，活性炭、炭黑、石墨或其组合物。此外，载体可以是矾土、硅矾土、磷灰石或其组合。磷灰石（磷酸钙）

优选与较不易附吸入其它载体例如炭黑中的活性化学品一起使用。

5 聚合物料坯可以是聚合物粉末或预聚物。聚合物料坯可以是任一种聚合物，包括但不限于聚酯，聚丙烯，聚乙烯，芳族（例如苯乙烯共聚物），特别是 Kraton（一种苯乙烯嵌段共聚物），聚氨酯（例如，Pellethane、Aromatic 80A、Aliphatic PS-49），脂族聚烯烃（例如，聚异戊二烯、聚丁二烯），热固性塑料但不限于铸塑聚氨酯（例如，solithane），聚烯烃，环氧树脂类及其组合物，例如带有环氧树脂的羧基化的乳胶（Shell Hycar）。

在优选的方法中，加入步骤包括

10 (i) 将结合易碎混合物分散入适量的聚合物粉末中，其中聚合物粉末的量按重量计大于结合易碎混合物的量，由此制造预混物；

(ii) 将预混物与附加量的聚合物粉末混合，其中附加量按重量计大于预混物的量，由此制造可成型混合物。

另外，加入步骤可以包括

15 (i) 选择胺可固化预聚物；

(ii) 将预聚物与活性化学品和结合易碎混合物一起加热和混合，制成第一溶液；

(iii) 将三烷醇胺与软片段交联剂一起加热和混合，制成第二溶液；和

20 (iv) 将第二溶液与第一溶液倒在一起，制成合并的溶液，并在混合的同时继续加热，使所述的合并溶液成可浇铸混合物。

在此另外的实施方案中，成形步骤是通过浇铸。

25 根据本发明的第一个方面制造的控制释放装置估计具有 2 个月至超过 60 年的寿命。较短寿命的产品（2 个月至 2 年）典型的是由胺可固化预聚物制造，而更长寿命的产品（2 年至超过 60 年）通常是由（优选是与一种载体一起的）热塑性塑料制造。

活性化学品是任一种化学品，只要它是所期望的能从聚合物中缓慢释放，包括但不限于农药、香料、激素、空气清新剂、药物及其组合。

30 某些活性化学品，例如氟乐灵，在室温下是固体，而另外一些（例如七氟菊酯、氯菊酯）非常粘，象是脂膏或糖蜜。固体或高粘性状态的活性化学品与载体是不可掺合的。因此，这些活性化学品必须用一

种方式处理，使其粘度达到可以与载体掺合的水平。优选的方法是加热，将活性化学品的粘度降低。加热优选是高于活性化学品熔点温度约 5℃ 至约 10℃。另外，活性化学品可以与溶剂混合，或机械剪切，降低其粘度。其它活性化学品（如 Endothall）可与载体掺合，不用处理，来降低其粘度。因此，为了保证活性化学品可与载体掺合，只须简单地查一下活性化学品的粘度，如果需要，只须作降低其粘度的处理，使其可与载体掺合。表 1 给定了几种活性化学品，和用于加热、使之达到可掺合粘度的温度。

表 1 - 活性化学品可掺合粘度

活性化学品	温度 (℃)	粘度
氯菊酯	42	可流动
氟氯菊酯	65	可流动
氯氟菊酯	55	可流动
七氟菊酯	51	可流动
苧呋菊酯	55	可流动
溴氟菊酯	120	可流动
氟乐灵	58	可流动

当热固性或热塑性材料成型时，水的存在可导致在它们中形成气泡或空隙形式的裂缝。此外，载体上的水份可以抑制活性化学品的吸附。因此，将载体干燥，以去除所有的水份。干燥可以通过加热或通过暴露于干燥剂来进行。

以足够的量将活性化学品与载体掺合，产生结合易碎混合物。此结合易碎混合物的特征在于，类似于混凝土或灰泥与不足量的水，载体粉末微粒的小颗粒粘到活性化学品上。获得结合易碎混合物的活性化学品与载体的重量比将取决于活性化学品与载体。表 2a 提供了已发现提供结合易碎混合物的具体的活性化学品与载体的大致量的实例。当在产品寿命周期的早期需要高释放率时，使用重量比约为 0.5 的活性化学品与炭黑。对于中度的早期释放与更长的寿命，使用的重量比约为 2。对于更长的寿命与大量储存化学品的缓慢释放，使用的比率约为 4。

表 2a - 结合易碎混合物

活性化学品 (AC)	载体 (C)	AC/C 重量比
七氟菊酯	炭黑 ^(a)	0.5-4.0
氯氟菊酯	炭黑	0.5-3.0
氯菊酯	炭黑	0.5-3.0
溴氟菊酯	炭黑	0.5-4.0

(a) 炭黑是 Vulcan XC-72

表 2b 提供了活性化学品与聚合物的重量比, 聚合物内可吸收有或未吸收载体。表 2b 的对比栏 3 和 4 显示, 加入载体大大提高了在控制释放产品中活性化学品的量。

表 2b - 结合易碎混合物

活性化学品 (AC)	聚合物 (P)	AC/P 重量比	AC/P 比 (5wt%CB)
氯菊酯	LDPE 763 ^(a)	1.8	2.3
氯菊酯	Urethane 2200 ^(b)	0.5	0.8
七氟菊酯	LDPE 763	1.7	2.2
七氟菊酯	Urethane 2200	0.3	0.6

(a) LDPE 763 是低密度的聚乙烯, 特别是 Mircothene 763-00

(b) Urethane 2200 是 BF Goodrich Polyurethane 2200 型 58134NAT 025D

10 将可结合易碎混合物与适量的可分散聚合物粉末混合, 制造一种预混物, 其中最终控制释放产物中含约 10wt%活性化学品。优选的是, 可分散聚合物粉末是一种热塑性塑料。可分散聚合物粉末的量按重量计大于结合易碎混合物的量。可分散聚合物与结合易碎混合物的优选的重量比是约 10 至约 200。预混物的目的是实现结合易碎混合物在聚
15 合物粉末中的均质分散。虽然均质分散可以用更高的可分散聚合物粉末与结合易碎混合物的比率来实现, 但这需要更长的混合时间, 且因此它更难于避免成块。

20 获得基本上均质的预混物之后, 加入另外的可混合聚合物粉末, 制造可成型混合物。此可混聚合物粉末可以与可分散聚合物粉末一样, 也可以不同。可混聚合物粉末的颗粒大小可以一样, 也可以不同, 可以是相同的化学组合物或不同的化学组合物或其任意组合。优选的

是，可混聚合物粉末是一种热塑性塑料。

可成型混合物可以通过任一种塑料成型工艺（例如挤压）成型。现已发现，挤出本发明的可成型混合物产生无裂缝的控制释放装置。而且，根据本发明制造的控制释放装置具有更可预期的寿命。这是因为无空隙或气泡形式的裂缝存在，降低了活性化学品通过裂缝自由流动的机会，因此增加了控制释放产品的寿命。

实施例 1

根据本发明制造出活性化学品、载体和聚合物的几种制剂（参见表 E1a 和 E1b），确定活性化学品的释放速率和生物效力。

表 E1a-E1d 中报道的释放速率是在清理产品的表面，去除在产品成型后可能存在于产品表面的所有活性材料之后进行确定的。所用的载体是炭黑，特别是 Vulcan XC-72。

表 E1a-E1d 中的一些条目有二项释放速率值。第一项是“崭新”时的释放速率，第二项是在控制释放产品在大田中存放 4-6 个月之后的释放速率。来自于表 E1a-E1d 的几种制剂用来进行效力试验，特别是毒性研究。

表 E1a - 制剂及释放率

活性化学品	载体（炭黑）	聚合物	释放率 ug/cm ² /天
二嗪磷			
10 wt%	10 wt%	HDPE (a)	11.7
10 wt%	10 wt%	LDPE	17.6
毒死蜱			
10 wt%	10 wt%	HDPE	28.1
10 wt%	10 wt%	LDPE	45.3
6 wt%	0.5 wt%	聚酯	1.86
6 wt%	0.5 wt%	聚丙烯	25.6

(a) HDPE 是高密度聚乙烯，特别是 polyethylene MA778000

表 E1b-制剂及释放率

活性化学品	载体 (CB)	聚合物	释放率
氯氯氯菊酯			
10 wt%	10 wt%	HDPE	1.2
20 wt%	10 wt%	HDPE	1.6
20 wt%	10 wt%	LDPE 763	5.8
10 wt%	5 wt%	LDPE 763	12
10 wt%	10 wt%	LDPE 763	27.4
3 wt%	0.5 wt%	Hytrel ^(a)	2.6
3 wt%	0.5 wt%	聚丙烯	6.1
苧呋菊酯			
10 wt%	10 wt%	LDPE 763	0.39
10 wt%	10 wt%	Hytrel	1.2
10 wt%	10 wt%	Urethane 2200	0.44
10 wt%	10 wt%	LDPE 763	0.39
氯菊酯			
10 wt%	10 wt%	LDPE 763	12
10 wt%	10 wt%	Hytrel	4.4
10 wt%	10 wt%	Urethane 2200	1.6
10 wt%	5 wt%	HDPE	2.2 - 1.5
20 wt%	10 wt%	LDPE 763	37
5 wt%	2.5 wt%	Urethane 2200	1.9
10 wt%	5 wt%	LDPE 763	3.9
10 wt%	10 wt%	LDPE 763	8.9
10 wt%	5 wt%	LDPE 763	3.9

(a) Hytrel 是聚酯

表 E1c - 制剂及释放率

	活性化学品	载体 (炭黑)	聚合物	释放率 ug/cm ² /天
5	七氟菊酯			
	2 wt%	1 wt%	HDPE	0.52
	5 wt%	0 wt%	HDPE	1.6
	5 wt%	2.5 wt%	HDPE	5.3 - 2.1
	5 wt%	5 wt%	HDPE	1.1
10	5 wt%	10 wt%	HDPE	0.56
	5 wt%	20 wt%	HDPE	2.3
	10 wt%	0 wt%	HDPE	1.9
	10 wt%	5 wt%	HDPE	5.3 - 4.4
	10 wt%	10 wt%	HDPE	1.4
15	10 wt%	20 wt%	HDPE	1.2
	10 wt%	40 wt%	HDPE	5.5
	10 wt%	5 wt%	LDPE 763	6.9 - 5.0
	5 wt%	2.5 wt%	LDPE 763	7.0 - 4.2
	20 wt%	10 wt%	Urethane 2200	18
20	5 wt%	2.5 wt%	聚丙烯	6.0
	10 wt%	5 wt%	聚丙烯	6.9

表 E1d - 制剂及释放率

5

10

15

20

25

活性化学品	载体 (炭黑)	聚合物	释放率 ug/cm ² /天
氯氟氯菊酯			
2 wt%	1 wt%	HDPE	0.8
5 wt%	0 wt%	HDPE	1.3
5 wt%	2.5 wt%	HDPE	2.0 - 1.0
5 wt%	5 wt%	HDPE	1.0
5 wt%	10 wt%	HDPE	0.8
5 wt%	20 wt%	HDPE	1.1
10 wt%	0 wt%	HDPE	1.4
10 wt%	5 wt%	HDPE	2.8 - 1.2
10 wt%	10 wt%	HDPE	1.5
10 wt%	20 wt%	HDPE	2.4
10 wt%	40 wt%	HDPE	2.3
1 wt%	0.5 wt%	LDPE 763	RR < 0.1
5 wt%	2.5 wt%	LDPE 763	2.9 - 1.1
10 wt%	5 wt%	LDPE 763	8.3 - 8.8
20 wt%	10 wt%	LDPE 763	12
1 wt%	0.5 wt%	聚氨酯	RR < 0.1
5 wt%	2.5 wt%	聚氨酯	4.4
10 wt%	5 wt%	聚氨酯	7.3
1 wt%	0.5 wt%	聚氨酯/LDPE	2.6
5 wt%	2.5 wt%	聚氨酯/LDPE	5.5
10 wt%	5 wt%	聚氨酯/LDPE	8.3

火蚁

- 制成盆垫，用于对火蚁作测试。盆垫在聚酯或聚丙烯中含有毒死蜱或氯氮菊酯，并带有 0.5wt% 的炭黑。无毒死蜱和氯氮菊酯的盆垫用作对照。盆垫在 1992 年提供给在美国密苏里州 Gulfport 的 USDA Imported Fire Ant Station。将盆垫放置在标准的 1 加仑容器中，容器中装满未处理的土壤介质，并放在室外，在模拟苗圃的条件下老化。之后将老化的盆放置在火蚁群体区域内，并每月监测一次占据和避免行为。最初，无火蚁占据含有毒死蜱或氯氮菊酯的盆。在未处理盆中出现占据。9 个月后，有 3wt% 活性化学品的盆仍未被占据，而其它处理的盆均已被占据。16 个月后，3wt% 活性盆仍未被占据。

在一部分研究时间里，干燥被用来迫使火蚁选择盆和干燥的土壤。火蚁最初进入处理的盆，之后离开，并在盆外死亡，或它们尽可能远离盆，并死亡。

蝇类

- 用 10% 的苄呋菊酯和氯菊酯、10wt% 的炭黑和使用热塑性聚氨酯 2200 (Polyu2200)、Hytrel 热塑性塑料聚酯聚合物 (Microthene 763) 制成用于防治蝇类的接触条带。在使用处理的条带前后每周每个窗户平均死蝇数为 7.3。条带放置在窗户上，并观察二周。结果示于表 Ele 中。

表 Ele - 死蝇数

活性化学品	聚合物	蝇数 蝇/窗/周
苄呋菊酯	Microthene 763	18.5
苄呋菊酯	Hytrel	23
氯菊酯	Urethane 2200	30
氯菊酯	Microthene 763	48

苄呋菊酯的释放率为 $0.4-1.2 \text{ ug/cm}^2/\text{天}$ ，而氯菊酯的释放率为 $1.6-12.0 \text{ ug/cm}^2/\text{天}$ ，后者更为有效。

白蚁

- 同样用控制释放装置对白蚁进行试验。所用的活性化学品是合成除虫菊酯类，氯菊酯、七氯菊酯和氯氮菊酯。活性化学品与炭黑的

比率为重量比 2: 1。所用的聚合物是 LDPE (聚乙烯 763) 和 HDPE (聚乙烯 78000, Microthene)。使用 10cm 长的试管进行试验评价。将白蚁放置在一端 (0.0cm)，聚合物屏障放在中央 (5.0cm)，并将食物放在白蚁对面 (6.0cm)。结果示于图 1a-1j 中。白蚁分别在 2 周和 10 周内穿透无活性化学品的 LDPE 和 HDPE 屏障。在超过 14 周的时间，未见有任何穿透具有活性化学品屏障的现象发生。白蚁与具有活性化学品屏障接近的距离，随着由聚合物释放的活性化学品的量而变化。已尝试降低释放率，让白蚁接近屏障，但未穿透屏障。图 1i 和 1j 分别是在 HDPE 中含 1wt% 的氯氟氰菊酯和在 HDPE 中含有 2wt% 的七氟菊酯，表明降低释放率体系未见有穿透现象发生。

对于白蚁而言，优选的是采用片状控制释放产品。薄板的厚度为大约 10mil 至大约 60mil。在给定聚合物、活性化学品、载体、其浓度和操作温度下，导致使寿命达到大约 2 年至超过 60 年的释放率是可获得的并且是可以预计的。对于 HDPE、七氟菊酯、氯氟氰菊酯、氟菊酯和炭黑而言，当活性化学品与炭黑的重量比为 1: 1，薄板厚度为 60mil，0.05wt% 活性化学品，寿命在 23℃ 下为大约 13 年，在 15℃ 下为大约 45 年。通过增加炭黑至 1: 2，寿命增加到在 15℃ 下为大约 60 年。如果薄板放置在地面之下，则寿命增加，因为薄板附近的土壤固定住了释放出的活性化学品，因此降低了在薄板表面的浓度梯度，因此可以导致在 15℃ 下寿命高达 77-85 年。

将薄板的厚度减少一半，寿命则减少大约一半。将厚度从 60mil 减少到 10mil，寿命则减少大约 7 倍。

将活性化学品的浓度增加至 0.1wt%，寿命增加大约 50%。

第二方面

本发明谈到的第二方面的问题是获得接近 100% 的害虫死亡率，而同时避免对人的毒性。此问题陈述解释成具有活性化学品的表面浓度为大约 $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至大约 $15\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的产品。再者，人们希望，控制释放产品具有从大约 6 个月至大约 12 个月的功能寿命。

根据本发明的第二个方面，聚合物的微海绵盛下活性化学品，使活性化学品可湿润微海绵的表面，而不下滴或在表面上结晶，这样，当昆虫与此表面接触时，活性化学品从此表面转移至昆虫上。来自微海绵内部的活性化学品填补活性化学品已转移的位置。微海绵聚合

物具有一种制剂，使介质硬度（肖氏硬度）为大约 60A 至大约 55D。然而，此微海绵不是抗擦的，这样，甚至是蟑螂的爬行附肢，也能在微海绵的表面留下可被抹去的痕迹。

5 微海绵通过制造具有聚合物和活性化学品的控制释放装置的方法来获得，所述的方法具有如下步骤：

- (a) 选择一种胺可固化弹性预聚物；
- (b) 将预聚物加热，制成第一溶液；
- (c) 加热并混合带有软片段交联剂的三烷醇胺，制成第二溶液；
- (d) 将活性化学品混合入第一溶液、第二溶液或二者中，和
- 10 (e) 将所述的第二溶液与所述的第一溶液一起倒入合并的溶液中，并继续加热，同时混合所述的合并的溶液入可浇铸混合物中；和
- (e) 浇铸所述可浇铸混合物。

在优选的实施方案中，将活性化学品混合入第一溶液中。另一实施方案是，将活性化学品与软片段交联剂混合，之后与用于第二溶液的三烷醇胺混合，并且第一溶液只有胺可固化预聚物。

15 胺可固化弹性预聚物包括铸塑聚氨酯和其它热固性弹性体。铸塑聚氨酯是热固塑料，包括但不限于 solithane，及其组合物。热固性弹性体包括但不限于聚异戊二烯（硫化交联橡胶）、环氧树脂与羧化乳胶的掺合物（Shell Hycar）及其组合。

20 可浇铸预聚物不需要载体，特别是铸塑聚氨酯类、热固性聚氨酯类和液晶聚酯类，因为这些聚合物具有硬片段和软片段的组合，这就在本文所提到的聚合物如微海绵内创造了自由体积结构。这些结构可以作为活性成分的贮存库，而不需要载体。

25 先将活性化学品与预聚物混合，获得基本上均质的活性化学品在预混合物中的第一混合物或第一溶液。优选的是，避免将活性化学品混合入软片段交联剂中，因为，当软片段交联剂和预聚物混合时，或许时间会不够充足，不能在大量的交联发生之前，获得基本上均质的混合。

30 现已发现，使用低级三烷醇胺，特别是三异丙醇胺（TIPA），一种在制造铸塑聚氨酯类时的典型做法，导致活性化学品从铸塑聚氨酯过高的释放速率，使得活性化学品在铸塑聚氨酯上形成晶体。发现，通过将软片段交联剂与大量的三烷醇胺组合，获得恰当的释放速率，

而又不形成晶体。

5 如果活性化学品具有与胺可固化预聚物反应的官能基，（例如羟基、胺），将活性化学品与胺可固化预聚物在第一溶液中混合便会将活性化学品暴露于胺可固化预聚物，从而可能与其反应，由此破坏或消灭活性化学品分子，且还可能减少终产物的聚合。因此，对于活性化学品与可与胺可固化预聚物反应的官能团而言，优选的是将活性化学品先与胺（例如三烷醇胺）和软片段交联剂（例如 C113）在第一溶液中混合。之后，当加入胺可固化预聚物（例如，异氰酸酯）时，胺可固化预聚物趋向于先与软片段交联剂反应，由此，减少与活性化学品不需要的反应的量。

10 实施例 2

制成几种制剂，并测量释放率。结果示于表 E2a 和表 E2b 中。

通过将活性化学品（氟氯氟菊酯）加入标准的热固性制剂中，而简单地制备出 Krayton 和聚异戊二烯。

15 降低的释放率有利于延长控制释放产品的寿命。

表 E2a-以选择的弹性体为基础的控制释放产品制剂及最初释放率

活性化学品	弹性体	类型	最初释放率 ug/cm ² /天
氯氯氯菊酯			
33 wt%	Kraton D1101	热塑性塑料	91
33 wt%	聚异戊二烯	交联橡胶	54
33 wt%	Hycar ^(a)	掺合物	7

(a) Hycar 是 Shell epoxy 828/Hycar

表 E2b-制剂和释放率

活性化学品	热固性塑料	释放率 ug/cm ² /天
溴氟菊酯		
15 wt%	Aromatic 80 A	4.4
15 wt%	Pellethane 2102 80 A	4.6
15 wt%	Pellethane 2012 55D	5.4
15 wt%	Pellethane 2101 55D + 5 wt% 炭黑	2
15 wt%	Aliphatic PS-49-100	5.6

注：与无载体相比，载体（炭黑）可以用来降低释放速率。

控制释放组合物

根据本发明的另一方面，具有含有活性化学品的氨酯的控制释放组合物可以是一种改进的组合物，它具有

- (a) 氨酯是具有 ur 键的铸塑聚氨酯；
- (b) 软片段交联剂；和
- (c) 三烷醇胺交联剂/催化剂，其量为大约 1.0wt%至大约 5wt%。

铸塑聚氨酯优选为至少 54wt%。软片段交联剂优选达到大约 26wt%。活性化学品为大约 0.5wt%至大约 33wt%。

Ur 键包括氨酯键、尿素键或二者。

结论

虽然本发明已示出并描述了优选的实施方案，但对本领域技术人员而言，可以不偏离本发明而在其更宽的方面做出许多变化和改进。因此，所附的权利要求旨在覆盖所有的落入本发明精神与范围的这些变化和改进。

说明书附图

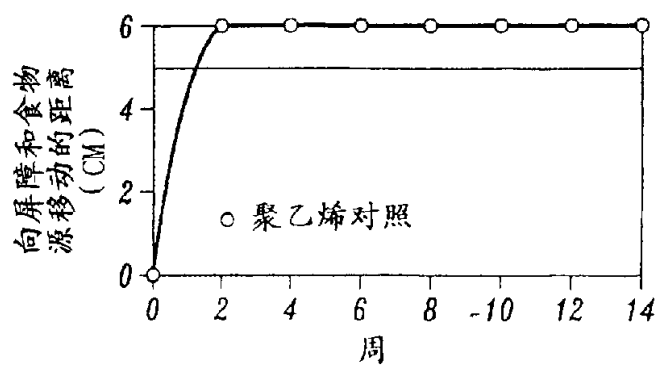


图 1a

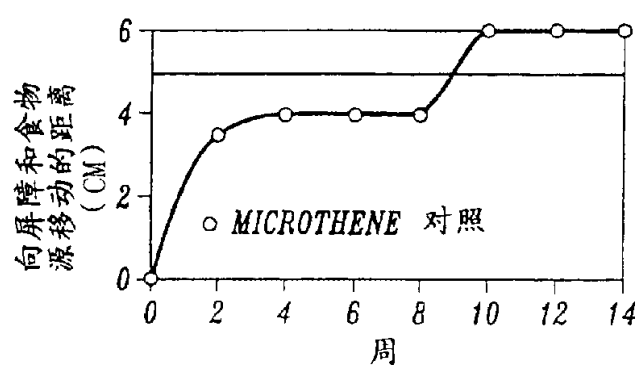


图 1b

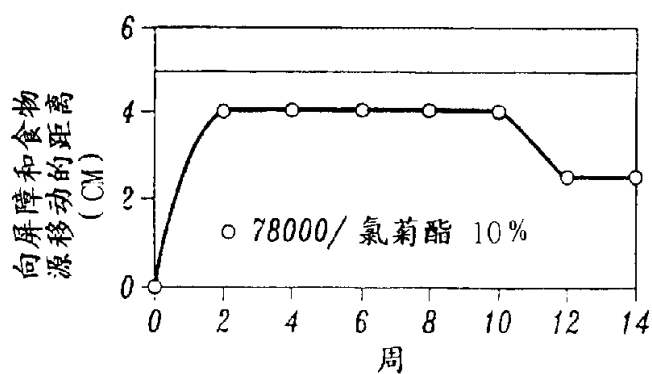


图 1c

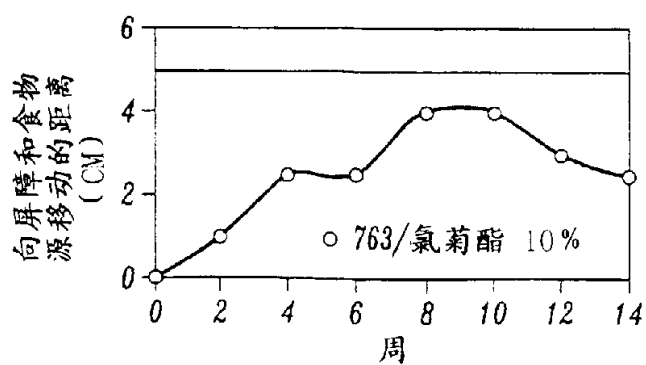


图 1d

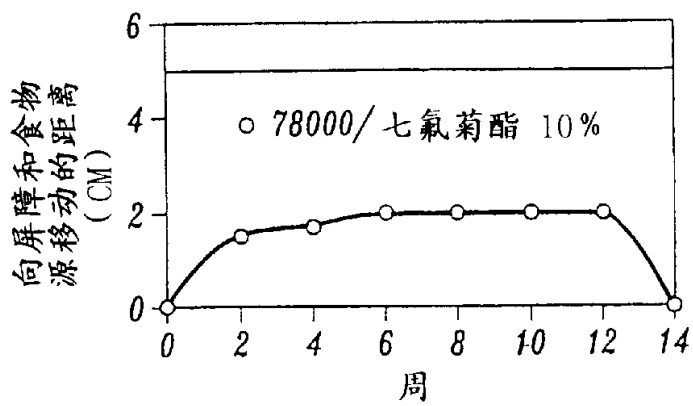


图 1e

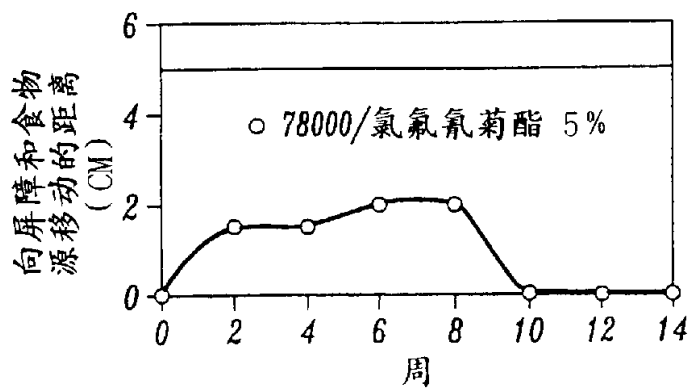


图 1f

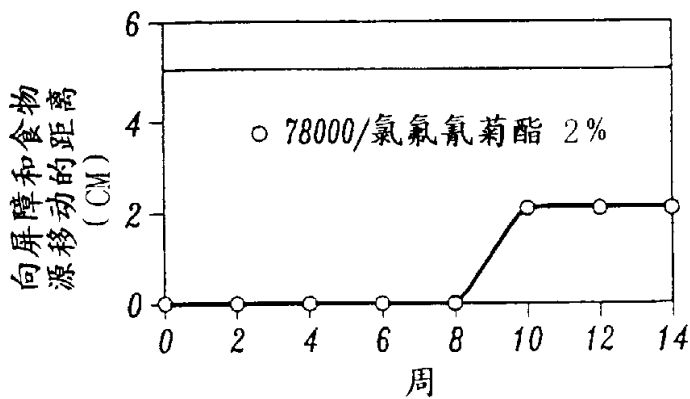


图 1g

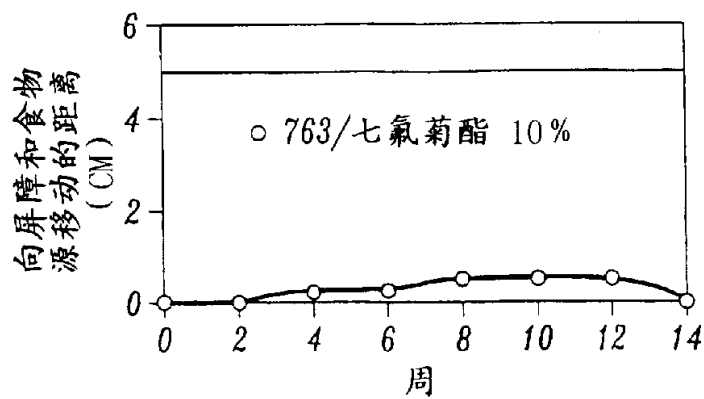


图 1h

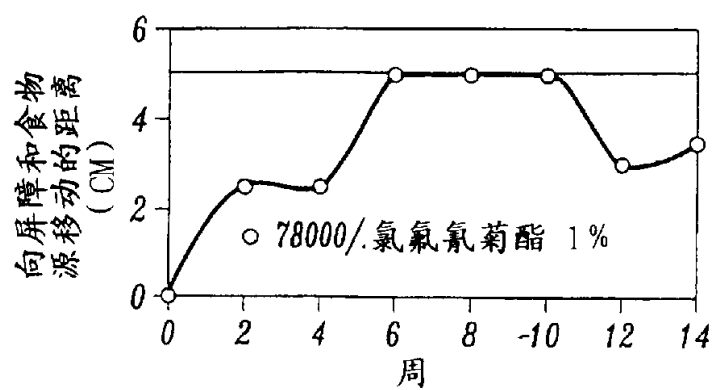


图 1i

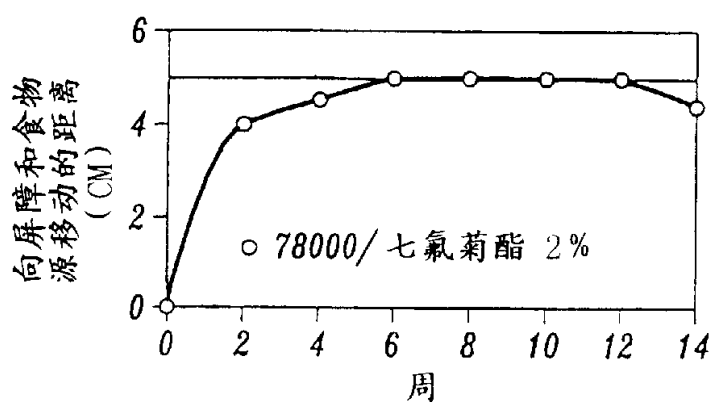


图 1j