



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104411169 B

(45)授权公告日 2017. 11. 10

(21)申请号 201380033282.9

(22)申请日 2013.06.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104411169 A

(43)申请公布日 2015.03.11

(30)优先权数据

2012-142763 2012.06.26 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/067587 2013.06.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/003084 EN 2014.01.03

(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 柳泽和幸 水谷基文

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 李新红

(51)Int.Cl.

A01N 25/28(2006.01)

A01N 25/00(2006.01)

A01N 47/16(2006.01)

A01N 53/02(2006.01)

A01P 3/00(2006.01)

A01P 7/00(2006.01)

(56)对比文件

JP 昭62-215505 A,1987.09.22,参见实施
例1.

JP 特开2003-40706 A,2003.02.13,参见实
施例1,7,8,说明书第0029段.

JP 特表2011-514842 A,2011.05.12,参见
说明书.

JP 特表平11-504030 A,1999.04.06,参见
说明书.

CN 1438837 A,2003.08.27,

审查员 孙啸震

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

微胶囊

(57)摘要

本发明涉及一种微胶囊,其包含:(a)农业活性成分,在用强度在340nm为0.68W/m²的蓝光(290nm截止)照射8小时之后,该农业活性成分的保留率小于50%;和(b)疏水有机溶剂;其中所述农业活性成分与所述疏水有机溶剂的重量比为10:90至70:30。通过本发明的微胶囊,可以抑制农业活性成分的光降解。

1. 一种微胶囊,所述微胶囊包含:

(a) 胺苯吡菌酮;和

(b) 疏水有机溶剂;

其中胺苯吡菌酮与所述疏水有机溶剂的重量比为34:66至70:30,

其中所述微胶囊具有13至60 μm 的平均粒径,

并且

其中所述微胶囊的膜由通过使聚异氰酸酯与多元醇或多胺反应获得的聚氨酯树脂或聚脲树脂形成。

2. 根据权利要求1所述的微胶囊,其中胺苯吡菌酮与所述疏水有机溶剂的重量比为34:66至70:30,并且所述微胶囊具有13至44 μm 的平均粒径。

3. 根据权利要求1所述的微胶囊,其中胺苯吡菌酮与所述疏水有机溶剂的重量比为34:66至40:60,并且所述微胶囊具有13至44 μm 的平均粒径。

4. 根据权利要求1或2所述的微胶囊,其中所述疏水有机溶剂是选自由以下各项组成的组中的一种以上的疏水有机溶剂:酯、酮、芳香烃和链烷烃。

5. 一种处于水悬浮液形式的农药组合物,在所述水悬浮液中,根据权利要求1至4中任一项所述的微胶囊悬浮在连续水相中。

微胶囊

技术领域

[0001] 本发明涉及一种其中农业活性成分的光降解已经得到抑制的微胶囊。

背景技术

[0002] 为了抑制对光不稳定的农业活性成分的光降解,迄今已经进行了各种研究。已知一种微胶囊,其中农业活性成分、UV防护剂如二氧化钛和氧化锌被包含在有机溶剂中(参见,例如,专利文献1)。

[0003] [现有技术文献]

[0004] [专利文献]

[0005] [专利文献1]:JP 11-504030W

发明内容

[0006] [本发明要解决的问题]

[0007] 本发明的目的是提供一种其中农业活性成分的光降解已经得到抑制的新型微胶囊。

[0008] [解决问题的手段]

[0009] 本发明的发明人努力研究,发现了其中农业活性成分的光降解已经得到抑制的微胶囊,并且发现,在包含以下的(a)和(b)的微胶囊中,当组分a与组分b的重量比在特定的范围内时,可以抑制组分a的光降解:

[0010] (a) 农业活性成分(在下文中有时称为组分a),其中用强度在340nm为0.68W/m²的紫外光(290nm截止)照射8小时之后,保留率小于50%;和

[0011] (b) 疏水有机溶剂(在下文中有时称为组分b)。

[0012] 本发明包括以下各项:

[0013] [1] 一种微胶囊,所述微胶囊包含:

[0014] (a) 农业活性成分,其中用强度在340nm为0.68W/m²的紫外光(290nm截止)照射8小时之后,保留率小于50%;和

[0015] (b) 疏水有机溶剂;

[0016] 其中所述农业活性成分与所述疏水有机溶剂的重量比为10:90至70:30。

[0017] [2] 根据[1]所述的微胶囊,所述微胶囊具有5至60μm的平均粒径。

[0018] [3] 根据[1]或[2]所述的微胶囊,其中所述农业活性成分是在常温下为固体的农业活性成分。

[0019] [4] 根据[1]至[3]中任一项所述的微胶囊,其中所述疏水有机溶剂是一种以上选自由以下各项组成的组中的疏水有机溶剂:酯、酮、芳香烃和链烷烃。

[0020] [5] 一种处于水悬浮液形式的农药组合物,在所述水悬浮液中,根据[1]至[4]中任一项所述的微胶囊悬浮在连续水相中。

[0021] [发明效果]

[0022] 根据本发明,可以抑制农业活性成分的光降解。

[0023] 实施发明的方式

[0024] 本发明的微胶囊(在下文中有时称为本发明的微胶囊)是含有对光明显不稳定的农业活性成分如组分a的微胶囊,并且是能够有效抑制农业活性成分的光降解的微胶囊。

[0025] 如本文所使用的氙光表示管中填充的气体是氙气的光源。通常,氙光意味着独特地相同的光谱。氙光(290nm截止)表示具有在290nm以上范围内的波长的氙光,并且通过硼硅酸盐滤光器的氙光与之对应。

[0026] 用于计算上文定义的农业活性成分的保留率的方法更具体地如下。首先,将250mg农业活性成分溶解在50mL可以充分溶解该农业活性成分并也具有高挥发性的溶剂如丙酮中,并使用移液管(one-mark pipette)将1mL该溶液加入至直径6cm的玻璃培养皿,在培养皿上完全铺展,并随后在室温空气干燥。将培养皿用石英玻璃制成的盖子覆盖,并随后安装在风化试验机(由Q-Lab Corporation制造,商品名为Q-SUN Xenon Accelerated Weathering Tester, Model Xe-3)中,该风化试验机配备有附装至其上的硼硅酸盐滤光器(由Q-Lab Corporation制造,商品名为Daylight-BB Optical Filter)。在用氙灯在340nm的强度为 $0.68\text{W}/\text{m}^2$ 和 35°C 的温度(用绝热黑板温度计测量出的 35°C)的条件下照射8小时之后,通过已知的测定方法如高效液相色谱法测定在培养皿上剩余的农业活性成分的量。保留率可以通过计算相对于5mg上文使用的农业活性成分的重量百分比而确定。

[0027] 在本发明的微胶囊中使用的上述农业活性成分可以是杀虫活性组分、杀真菌活性组分和除草活性组分中的任一种,且没有特别的限定。农业活性成分包括胺苯吡菌酮(fenpyrazamine)、烯丙菊酯(allethrin)和右旋炔丙菊酯(prallethrin)。在用强度在340nm为 $0.68\text{W}/\text{m}^2$ 的氙光(290nm截止)照射8小时之后,根据上述计算方法的胺苯吡菌酮、烯丙菊酯和右旋炔丙菊酯的保留率分别为28.1%, 3.3%和6.4%。优选的是,使用在常温(25°C)是固体的农业活性成分,例如胺苯吡菌酮。

[0028] 本发明的微胶囊通常含有总量为1至80重量%、且优选为10至70重量%的组分a。

[0029] 在本发明的微胶囊中,组分b表示在常温(25°C)是液体并且不可与水混溶的有机溶剂。具体地,使用在 25°C 的水溶解度为20重量%以下的有机溶剂。疏水有机溶剂的实例包括疏水有机溶剂如植物油、酯、酮、芳香烃和链烷烃,例如,以下疏水有机溶剂:

[0030] 植物油:菜籽油、大豆油、亚麻籽油、玉米油和橄榄油;

[0031] 酯:己二酸二异丁酯、己二酸二异癸酯、邻苯二甲酸二烷基酯(邻苯二甲酸二癸基酯等)、油酸辛酯、油酸月桂酯、油酸辛基十二烷基酯和肉豆蔻酸异丙酯;

[0032] 酮:甲基异丁酮、庚酮、辛酮、壬酮、环己酮和苯乙酮;和

[0033] 芳香烃:甲苯、二甲苯、苯基二甲苯基乙烷、1-苯基-1-乙苯基乙烷、甲基萘、二甲基萘、三异丙基联苯和二甲基异丙基萘。

[0034] 在本发明中,可以使用可商购的芳香烃溶剂作为芳香烃。可商购的芳香烃溶剂的实例包括:Hisol SAS-296(1-苯基-1-二甲苯基乙烷和1-苯基-1-乙苯基乙烷的混合物, JX Nippon Oil&Energy Corporation的商品名)、Hisol SAS-LH(JX Nippon Oil&Energy Corporation的商品名)、CACTUS SOLVENT HP-MN(甲基萘80%, JX Nippon Oil&Energy Corporation的商品名)、CACTUS SOLVENT HP-DMN(二甲基萘80%, JX Nippon Oil&Energy Corporation的商品名)、CACTUS SOLVENT P-180(甲基萘和二甲基萘的混合物, JX Nippon

Oil&Energy Corporation的商品名)、CACTUS SOLVENT P-200(甲基萘和二甲基萘的混合物,JX Nippon Oil&Energy Corporation的商品名)、CACTUS SOLVENT P-220(甲基萘和二甲基萘的混合物,JX Nippon Oil&Energy Corporation的商品名)、CACTUS SOLVENT PAD-1(二甲基单异丙基萘,JX Nippon Oil&Energy Corporation的商品名)、Solvesso 100(芳香烃,ExxonMobil Chemical Ltd.的商品名)、Solvesso 150(芳香烃,ExxonMobil Chemical Ltd.的商品名)、Solvesso 200(芳香烃,ExxonMobil Chemical Ltd.的商品名)、Solvesso 150ND(芳香烃,ExxonMobil Chemical Ltd.的商品名)、Solvesso 200ND(芳香烃,ExxonMobil Chemical Ltd.的商品名)、Ruetasolv BP 4302(由RKS GmbH生产)、NIKANOL(Fudow Company Limited.的商品名)、SWASOL 100(甲苯,Maruzen Petrochemical CO,LTD.的商品名)和SWASOL 200(二甲苯,Maruzen Petrochemical CO,LTD.的商品名)。

[0035] 链烷烃:正链烷烃、异链烷烃、环链烷烃和液体链烷烃

[0036] 在本发明中,可以使用可商购的链烷烃溶剂作为链烷烃。可商购的链烷烃溶剂的实例包括:NORPAR 13(正链烷烃,ExxonMobil Chemical Ltd.的商品名),NORPAR 15(正链烷烃,ExxonMobil Chemical Ltd.的商品名),ISOPAR E(异链烷烃,ExxonMobil Chemical Ltd.的商品名),ISOPAR G(异链烷烃,ExxonMobil Chemical Ltd.的商品名),ISOPAR L(异链烷烃,ExxonMobil Chemical Ltd.的商品名),ISOPAR H(异链烷烃,ExxonMobil Chemical Ltd.的商品名),ISOPAR M(异链烷烃,ExxonMobil Chemical Ltd.的商品名),MORESCO-WHITE P-40(液体链烷烃,MORESCO Corporation的商品名),MORESCO-WHITE P-70(液体链烷烃,MORESCO Corporation的商品名),MORESCO-WHITE P-200(液体链烷烃,MORESCO Corporation的商品名),EXXSOL D110(链烷烃和环链烷烃的混合溶剂,ExxonMobil Chemical Ltd.的商品名),EXXSOL D130(链烷烃和环链烷烃的混合溶剂,ExxonMobil Chemical Ltd.的商品名)和EXXSOL D 160(链烷烃和环链烷烃的混合溶剂,ExxonMobil Chemical Ltd.的商品名)。

[0037] 对在本发明的微胶囊中的组分b没有特别的限制,并且优选使用一种以上选自自由以下各项组成的组中的疏水有机溶剂:酯、酮、芳香烃和链烷烃。在这些中,更优选使用芳香酮如苯乙酮。

[0038] 在本发明的微胶囊中,组分a与组分b的重量比为10:90至70:30,且优选为30:70至70:30。基于本发明的微胶囊的整体量,本发明的微胶囊通常含有总量为20至95重量%、且优选为30至90重量%的组分b。

[0039] 优选的是,本发明的微胶囊还含有一种以上UV防护剂。UV防护剂的实例包括:二苯甲酮系紫外线吸收剂,如2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮和2-羟基-4-正辛基-二苯甲酮;苯并三唑系紫外线吸收剂,如2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-[2-羟基-3-(3,4,5,6-四氢邻苯二甲酰亚胺-甲基)-5-甲基苯基]苯并三唑、2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔辛基苯基)苯并三唑和2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)苯并三唑;苯甲酸酯系紫外线吸收剂,如3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二叔丁基苯基酯;羟基苯基三嗪系紫外线吸收剂,如2-(2-羟基-4-[1-辛氧基羰基乙氧基]苯基)-4,6-双(4-苯基苯基)-1,3,5-三嗪;光稳定剂,如非磺化木质素(例如,由MeadWestvaco Corporation以INDULIN AT的商品名生产)和受阻胺系光稳定剂(HALS);和无机UV屏蔽剂如氧化钛。

[0040] 对在本发明的微胶囊中使用的UV防护剂没有特别的限制,且优选的是使用可混溶在组分b中的UV防护剂。

[0041] 当本发明的微胶囊中含有UV防护剂(在下文中有时称为组分c)时,总含量通常为基于本发明的微胶囊的整体量的1至50重量%,且优选为3至35重量%。

[0042] 本发明的微胶囊是其中含有组分a、组分b且更优选组分c的液滴被树脂覆盖的微胶囊。组分a悬浮或溶解在组分b中,并且,当含有组分c时,组分c悬浮或溶解在组分b中。

[0043] 在本发明的微胶囊中的膜由树脂形成。树脂包括,例如,热固性树脂如聚氨酯树脂、聚脲树脂、脲-甲醛树脂、三聚氰胺-脲树脂和苯酚-甲醛树脂。

[0044] 在这些树脂中,优选使用聚氨酯树脂或聚脲树脂。

[0045] 优选用作形成本发明的微胶囊的膜的树脂的聚氨酯树脂或聚脲树脂通常是通过使聚异氰酸酯与多元醇或多胺反应获得的树脂。

[0046] 聚异氰酸酯包括,例如,六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯与三羟甲基丙烷的加合物、三个六亚甲基二异氰酸酯分子的缩二脲缩合物、甲苯二异氰酸酯与三羟甲基丙烷的加合物、甲苯二异氰酸酯的异氰脲酸酯缩合物、六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯缩合物、异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯缩合物、异氰酸酯预聚物(其中六亚甲基二异氰酸酯的一个异氰酸酯部分与两个甲苯二异氰酸酯分子一起构成异氰脲酸酯,而另一个异氰酸酯部分与两个其他六亚甲基二异氰酸酯分子一起构成异氰脲酸酯),4,4'-亚甲基双(异氰酸环己酯)和三甲基六亚甲基二异氰酸酯。

[0047] 通常取决于所获得的微胶囊的膜的量,确定在本发明中的聚异氰酸酯的量。所获得的微胶囊的膜的量基于所获得的微胶囊的整体量通常为0.1至40重量%,且优选为0.2至30重量%。在本发明中使用的聚异氰酸酯的量基于获得的微胶囊的膜的量通常为25至95重量%,且优选为50至90重量%。

[0048] 多元醇包括,例如,乙二醇、丙二醇、丁二醇和环丙二醇。

[0049] 多胺包括,例如,乙二胺、六亚甲基二胺、二乙烯三胺和三亚乙基四胺。

[0050] 通常取决于所获得的微胶囊的膜的量,确定在本发明中的多元醇或多胺的量。在本发明中使用的多元醇的量基于所获得的微胶囊的膜的量通常为1至80重量%,且优选为3至60重量%。在本发明中使用的多胺的量基于获得的微胶囊的膜的量通常为1至40重量%,且优选为3至20重量%。

[0051] 将要描述用于制备本发明的微胶囊的方法(在下文中有时称为本发明的制备方法),但是本发明的制备方法不仅限于以下方法。

[0052] 本发明的制备方法包括以下第一至第三步骤。

[0053] 本发明的制备方法的第一步骤是将组分a悬浮或溶解在组分b中以制备组分a的悬浮液或溶液的步骤。

[0054] 组分a悬浮或溶解在组分b中。

[0055] 当组分a是在常温(25℃)为固体的组分a时(在下文中有时称为固体组分a),取决于固体组分a在组分b中的溶解度和固体组分a与组分b的重量比,它可以取悬浮液的形式(在下文中有时称为本发明的悬浮液a)。可以使用湿法研磨机如珠磨机,通过在组分b中精细地研磨固体组分a,制备本发明的悬浮液。也可以使用干法研磨机如喷射磨,在添加或不添加其他组分的情况下精细地研磨固体组分a,并将这样获得的精细研磨的粉末加入至组

分b,来制备它。

[0056] 可以通过将组分a溶解在组分b中,制备其中组分a溶解在组分b中的溶液。

[0057] 当固体组分a以细粒子的形式分散(即悬浮)在组分b中时,细粒子的平均粒径通常为15 μm 以下,优选为1至10 μm ,且更优选为1至5 μm 。

[0058] 当本发明的微胶囊含有组分e时,第一步骤包括分别将组分a和组分c悬浮或溶解在组分b中以制备组分a和组分c的悬浮液或溶液的步骤。

[0059] 在组分a和组分c的悬浮液或溶液中,组分a和组分c采取以下形式(1)至(4)中任一种。

[0060] (1) 组分a和组分c两者都悬浮在组分b中。

[0061] (2) 组分c溶解在组分b中,且组分a悬浮在其中已经溶解了组分c的组分b中。

[0062] (3) 组分a溶解在组分b中,且组分c悬浮在其中已经溶解了组分a的组分b中。

[0063] (4) 组分a和组分c两者都溶解在组分b中。

[0064] 取决于固体组分a在组分b中的溶解度和固体组分a与组分b的重量比,固体组分a可以采取形式(1)或(2)。当组分c是在常温(25C)为固体的组分c时(在下文中有时称为固体组分c),取决于固体组分c对于组分b的溶解度和固体组分c与组分b的重量比,它可以采取形式(1)或(3)。

[0065] 可以通过与在用于制备本发明的悬浮液a的方法中相同的操作,制备(1)至(3)的悬浮液。在制备悬浮液(1)的情况下,可以将固体组分a和固体组分c通过湿法研磨机或干法研磨机同时精细研磨,或者,在用于制备本发明的悬浮液a的方法中,可以分别制备本发明的悬浮液a和其中固体组分c已经悬浮在组分b中的悬浮液,随后混合。在制备悬浮液(2)的情况下,通常,将组分c溶解在组分b中,并随后将固体组分a加入至溶液。在制备悬浮液(3)的情况下,通常,将组分a溶解在组分b中,并随后将固体组分c加入至溶液。

[0066] 可以通过将组分a和组分c溶解在组分b中,制备溶液(4)。

[0067] 当构成膜的树脂是聚氨酯树脂或聚脲树脂时,通常,预先向在第一步骤中获得的悬浮液或溶液中加入聚异氰酸酯。

[0068] 优选的是,在第一步骤中获得的其中组分a和任选添加的组分c悬浮或溶解在组分b中的悬浮液或溶液迅速用于后续步骤中。

[0069] 本发明的制备方法的第二步骤是将在第一步骤中获得的悬浮液或溶液与水混合以制备液滴的步骤。

[0070] 在第二步骤中使用的水量通常在第一步骤所获得的悬浮液或溶液的量的0.8至2倍的范围内。优选使用去离子水作为用于第二步骤的水,并且可以向水中加入增稠剂。

[0071] 增稠剂的实例包括:天然多糖,如阿拉伯树胶、黄原胶、鼠李糖胶、刺槐豆胶、瓜尔胶、角叉菜胶、韦兰胶(welan gum)、海藻酸、海藻酸盐和黄芪胶;乙烯基系聚合物,如聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、乙酸乙烯酯共聚物和聚丙烯酸钠;合成聚合物,如聚氧化烯;半合成聚合物如羧甲基纤维素;矿物质粉末,如硅酸铝、硅酸铝镁、蒙脱石、膨润土、锂蒙脱石、合成水合硅酸、和干燥二氧化硅;以及氧化铝溶胶。可商购的产品可以原样用作这些增稠剂。可商购的产品的实例包括:作为黄原胶的KELZAN S(CP Kelco, Inc.的商品名)、作为硅酸铝的VEEGUM Granules(Vanderbilt Company, Inc.的商品名)和作为干燥二氧化硅的Aerosil 200(Evonik Degussa Corporation的商品名)。

[0072] 在第二步骤中,制备在水中的液滴的方法包括,例如,其中将水加入至在第一步骤中获得的悬浮液或溶液随后使用搅拌器搅拌的方法。在这种情况下使用的搅拌器包括,例如,螺旋桨搅拌器、涡轮搅拌器和高速剪切搅拌器。搅拌器的具体实例包括:由PRIMIX Corporation制造的T.K.Homo Mixer、T.K.Homomic Line Flow、T.K.Pipeline Homo Mixer和T.K.Filmix;由M Technique Co.,Ltd.制造的CLEARMIX;由KINEMATICAAG制造的POLYTRON均化器和MEGATRON均化器;和由Tsukishima Kikai Co.,Ltd.制造的SUPRATON。

[0073] 在第二步骤中,通常,在水中制备液滴,并随后加入多元醇或多胺。当加入多元醇时,获得具有由聚氨酯树脂形成的膜的微胶囊。当加入多胺时,获得具有由聚脲树脂形成的膜的微胶囊。多元醇或多胺可以在制备水中的液滴之前加入,且优选在制备之后加入,以防止聚异氰酸酯在液滴制备期间与多元醇或多胺反应。

[0074] 第三步骤是在第二步骤中获得的液滴周围形成树脂膜的步骤。在第二步骤中获得的存在于水中的液滴中,聚异氰酸酯溶解在组分b中。因此,在液滴所含的聚异氰酸酯与在水中存在的多元醇或多胺在液滴的界面处反应。作为结果,在液滴周围形成聚氨酯或聚脲的膜,并因此获得水悬浮液形式的微胶囊。

[0075] 当构成膜的树脂是聚氨酯树脂时,例如,将在第二步骤中获得的液滴的水分散体在搅拌下在40至80℃加热,随后保持0.5至48小时,从而在液滴周围形成聚氨酯树脂的膜。当构成膜的树脂是聚脲树脂时,例如,将液滴的水分散体的pH调节在中性至弱碱性的范围内,随后在0至60℃保持0.5至48小时,从而在液滴周围形成聚脲树脂的膜。

[0076] 本发明的微胶囊的平均粒径与在第二步骤中制备的液滴的平均粒径几乎相同。在第二步骤中制备的液滴的平均粒径和本发明的微胶囊的平均粒径通常为5至60μm,优选为10至50μm,且更优选为10至45μm。

[0077] 在本发明中,平均粒径表示体积中值直径。体积中值直径指的是在体积等效频率分布中累积频率为50%时的粒径,且体积中值直径可以例如通过使用激光衍射粒径分布测量装置的湿法测量测定。更具体地,将液滴或微胶囊分散在水中,并随后使用该装置测量体积中值直径。激光衍射粒径分布测量装置包括,例如,Mastersizer 2000(由Malvern Instruments Ltd.制造)。

[0078] 通过本发明的制备方法,本发明的微胶囊作为处于水悬浮液形式的组合物获得。

[0079] 通过本发明的制备方法获得的本发明的微胶囊可以通过离心分离、过滤、喷雾干燥等用作水悬浮液形式的组合物的微胶囊的粉末制剂。

[0080] 向通过本发明的制备方法获得的本发明的微胶囊的处于水悬浮液形式的组合物中,加入在水悬浮液形式的常规农药组合物中使用的农药助剂,从而可以作为水悬浮液形式的农药组合物(在下文中有时称为本发明的组合物)使用它,其中本发明的微胶囊悬浮在连续水相中。在这种情况下,通过本发明的制备方法获得的本发明的微胶囊例如被用作水悬浮液形式的农药组合物,所述农药组合物含有其量基于本发明的组合物的整体量为0.5至25重量%的组分a。

[0081] 在本发明的组合物中可以含有的农药助剂的实例包括表面活性剂、增稠剂、消泡剂、防腐剂、防冻剂、pH调节剂等。

[0082] 表面活性剂的实例包括:非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和两性表面活性剂。非离子表面活性剂的实例包括:聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基芳基

醚、聚氧乙烯羊毛脂醇、聚氧乙烯烷基苯酚甲醛缩合物、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯甘油基单脂肪酸酯、聚氧亚丙基二醇单脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯蓖麻油衍生物、聚氧乙烯脂肪酸酯、高级脂肪酸甘油酯、脱水山梨醇脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物、聚氧乙烯脂肪酸酰胺、烷醇酰胺、聚氧乙烯烷基胺和聚氧乙烯烷烃二醇。阳离子表面活性剂的实例包括：烷基胺盐酸盐，如十二烷基胺盐酸盐；烷基季铵盐，如十二烷基三甲基铵盐、烷基二甲基苄基铵盐、烷基吡啶𬝓盐、烷基异喹啉盐和二烷基吗啉𬝓盐；苄索氯铵和多烷基乙烯基吡啶𬝓盐。阴离子表面活性剂的实例包括：脂肪酸钠如棕榈酸钠；醚羧酸钠(sodium ether carboxylate)如聚氧乙烯月桂基醚羧酸钠；高级脂肪酸的氨基酸缩合物，如月桂酰肌氨酸钠(sodium lauroyl sarcosine)和N-月桂酰谷氨酸钠(sodium N-lauroyl glutamate)；高级脂肪酸酯磺酸盐(higher fatty acid ester sulfonate)，如高级烷基磺酸盐(higher alkyl sulfonate)和月桂酸酯磺酸盐；磺基丁二酸二烷基酯，如磺基丁二酸二辛酯；高级脂肪酸酰胺磺酸盐(higher fatty acid amide sulfonate)，如油酸酰胺磺酸(oleic acid amide sulfonic acid)；烷基芳基磺酸盐(alkyl aryl sulfonate)，如十二烷基苯磺酸钠和二异丙基萘磺酸盐(diisopropyl naphthalene sulfonate)；高级醇硫酸酯盐(higher alcohol sulfuric acid ester salt)，如烷基芳基磺酸盐的甲醛缩合物和十五烷-2-硫酸盐；聚氧乙烯烷基磷酸酯，如二聚氧乙烯十二烷基醚磷酸酯；苯乙烯-马来酸共聚物；和木素磺酸酯。

[0083] 两性表面活性剂的实例包括：N-月桂基丙氨酸、N,N,N-三甲基氨基丙酸、N,N,N-三羟乙基氨基丙酸、正己基-N,N-二甲基氨基乙酸、1-(2-羧基乙基)吡啶𬝓甜菜碱和卵磷脂。

[0084] 当本发明的组合物含有表面活性剂时，总含量基于本发明的组合物的整体量通常为0.1至20重量%，且优选为0.5至10重量%。

[0085] 增稠剂的实例包括前文示例的那些。

[0086] 当本发明的组合物含有增稠剂时，总含量基于本发明的组合物的整体量通常为0.01至10重量%，且优选为0.1至5重量%。

[0087] 消泡剂的实例包括：硅氧烷系消泡剂，如ANTIFOAM C EMULSION (Dow Corning Toray Co., Ltd.的商品名)、ANTIFOAM CE (Dow Corning Toray Co., Ltd.的商品名)、TSA730 (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS JAPAN LLC的商品名)、TSA731 (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS JAPAN LLC的商品名)、TSA732 (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIAL S JAPAN LLC的商品名)和YMA6509 (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS JAPAN LLC的商品名)；以及氟系消泡剂，如Fluowet PL80 (Clariant GmbH的商品名)。

[0088] 当本发明的组合物含有消泡剂时，总含量基于本发明的组合物的整体量通常为0.01至3重量%，且优选为0.05至1重量%。

[0089] 防腐剂的实例包括：对-羟基苯甲酸酯、水杨酸衍生物、proxel (1,2-苯基异噻唑啉-3-酮)和异噻唑啉-3-酮衍生物(例如，BIOHOPE L (KI Chemical Industry Co., Ltd.的商品名))。

[0090] 当本发明的组合物含有防腐剂时，总含量基于本发明的组合物的整体量通常为0.01至5重量%，且优选为0.05至3重量%。

[0091] 防冻剂的实例包括水溶性二醇如乙二醇和丙二醇。

[0092] 当本发明的组合物含有防冻剂时，总含量基于本发明的组合物的整体量通常为

0.5至30重量%，且优选为1至20重量%。

[0093] pH调节剂的实例包括：柠檬酸单水合物、山梨酸、山梨酸钾、磷酸氢二钠、磷酸氢二钾和氢氧化钠。

[0094] 当本发明的组合物含有pH调节剂时，总含量基于本发明的组合物的整体量通常为0.01至5重量%，且优选为0.5至3重量%。

[0095] 对在本发明的组合物中使用的水没有特别的限制，且可以使用在处于水悬浮液形式的常规农药组合物中所用的水，如自来水、井水和去离子水。

[0096] 本发明的组合物通常含有基于本发明的组合物的整体量为40至95重量%、且优选为45至90重量%的量的水。

[0097] 可以以与在处于水悬浮液形式的常规农药组合物的情况下相同的方式，将本发明的组合物施用至如稻田、耕地、果园、草地和非农业用地的地点。任选地，将本发明的组合物用水稀释，并随后可以通过以下方法施用所获得的水稀释液：其中将组合物施用至在上述地点生长的植物或上述地点的土壤。施用水稀释液的方法的实例包括：使用已知喷洒装置进行的水稀释液的土壤表面施用或叶施用方法。

[0098] 也可以在种子处理、秧苗养育箱处理等中使用水稀释剂。

[0099] 本发明的组合物可以不用水稀释而直接施用，例如，本发明的组合物在灌溉下沿着逐条稻田堤施用。在施用前，本发明的组合物通常通过轻微晃动容纳有本发明的组合物的容器而混合。

[0100] [实施例]

[0101] 以下将通过实施例更详细地描述本发明，但本发明不仅限于这些实施例。

[0102] 首先，示出制备例和比较制备例。

[0103] 制备例1

[0104] 将胺苯吡菌酮(fenpyrazamine)通过竖直型喷射磨(JOM-0101-型喷射磨，由Seishin Enterprise Co.,Ltd.制造)干磨，以制备平均粒径为5 μ m以下的胺苯吡菌酮细粉末。将十(10)重量份的胺苯吡菌酮细粉末、0.2重量份的聚异氰酸酯(由Sumika Bayer Urethane Co.,Ltd.生产，商品名为Sumidur L-75)和19.8重量份的芳香烃(由ExxonMobil Chemical Ltd.生产，商品名为Solvesso 200ND)混合在一起，以获得胺苯吡菌酮悬浮液。随后，将30重量份的该悬浮液加入至33重量份的5重量%聚乙烯醇(由The Nippon Synthetic Chemical Industry Co.,Ltd.生产，商品名为GOHSENOL GH-17)的水溶液中。将此混合物通过转子-定子均化器(由KINEMATICA AG制造，商品名为POLYTRON均化器)搅拌，从而将在聚乙烯醇水溶液中的胺苯吡菌酮悬浮液乳化，以获得胺苯吡菌酮乳液。向获得的乳液中，加入2重量份的1.2重量%的二乙烯三胺(由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.生产)的水溶液，随后在60℃搅拌3至4小时，以获得含有胺苯吡菌酮的微胶囊的水悬浮液组合物。

[0105] 向14.2重量份的去离子水中，加入0.4重量份的硅酸铝镁(由Vanderbilt Company,Inc.生产，商品名为VEEGUM Granules)，随后在室温搅拌15分钟。向该溶液中，加入0.2重量份的黄原胶(由CP Kelco,Inc.生产，商品名为KELZAN S)和5重量份的丙二醇。将此混合物在60℃搅拌60分钟。将获得的分散体冷却至室温，并随后向分散体中加入0.2重量份的防腐剂(由Arch Chemicals,Inc.生产，商品名为proxel GXL)，以得到粘度调节液。将二十(20)重量份的粘度调节液、15重量份的水和65重量份的上述水悬浮液组合物混合在一

起,以获得本发明的组合物(1),其含有10重量%的胺苯吡菌酮。含有胺苯吡菌酮的微胶囊具有40.1 μ m的平均粒径。

[0106] 制备例2

[0107] 除了将在制备例1中制备的胺苯吡菌酮细粉末的量从10重量份改变至5重量份,并将芳香烃(与如上所述相同)的量从19.8重量份改变至24.8重量份之外,通过进行与制备例1中相同的操作,获得本发明的组合物(2),其含有5重量%的胺苯吡菌酮。含有胺苯吡菌酮的微胶囊具有44.1 μ m的平均粒径。

[0108] 制备例3

[0109] 除了通过调节使用转子-定子均化器(与如上所述相同)的搅拌力将含有胺苯吡菌酮的微胶囊的平均粒径从40.1 μ m改变至11.1 μ m之外,通过进行与制备例1中相同的操作,获得本发明的组合物(3),其含有10重量%的胺苯吡菌酮。

[0110] 制备例4

[0111] 除了通过调节使用转子-定子均化器(与如上所述相同)的搅拌力将含有胺苯吡菌酮的微胶囊的平均粒径从40.1 μ m改变至4.2 μ m之外,通过进行与制备例1中相同的操作,获得本发明的组合物(4),其含有10重量%的胺苯吡菌酮。

[0112] 制备例5

[0113] 除了使用己二酸二异丁酯(由Kao Corporation生产,商品名为Vinisizer 40)代替芳香烃(与如上所述相同)之外,通过进行与制备例1中相同的操作,获得本发明的组合物(5),其含有10重量%的胺苯吡菌酮。含有胺苯吡菌酮的微胶囊具有33.2 μ m的平均粒径。

[0114] 制备例6

[0115] 除了使用苯乙酮(由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.生产)代替芳香烃(与如上所述相同),并通过调节使用转子-定子均化器(与如上所述相同)的搅拌力将含有胺苯吡菌酮的微胶囊的平均粒径从40.1 μ m改变至13.3 μ m之外,通过进行与制备例1中相同的操作,获得本发明的组合物(6),其含有10重量%的胺苯吡菌酮。

[0116] 制备例7

[0117] 将十(10)重量份的在制备例1中制备的胺苯吡菌酮细粉末、0.2重量份的聚异氰酸酯(与如上所述相同)、14.8重量份的芳香烃(与如上所述相同)和5重量份的苯并三唑系紫外线吸收剂(由BASF Corporation生产,商品名为Tinuvin 571)均匀混合,以制备胺苯吡菌酮悬浮液。随后,将30重量份的该悬浮液加入至33重量份的5重量%聚乙烯醇(与如上所述相同)的水溶液中。将此混合物搅拌,从而将在聚乙烯醇水溶液中的胺苯吡菌酮悬浮液乳化,获得胺苯吡菌酮乳液。向获得的乳液中加入2重量份的1.1重量%二乙烯三胺(与如上所述相同)的水溶液,随后在60℃搅拌3至4小时,以获得含有胺苯吡菌酮的微胶囊的水悬浮液组合物。将二十(20)重量份的在制备例1中制备的粘度调节液、15重量份的水和65重量份的上述水性悬浮液组合物混合在一起,以获得本发明的组合物(7),其含有10重量%的胺苯吡菌酮。含有胺苯吡菌酮的微胶囊具有32.0 μ m的平均粒径。

[0118] 制备例8

[0119] 将十(10)重量份的烯丙菊酯、0.2重量份的聚异氰酸酯(由Sumika Bayer Urethane Co.,Ltd.生产,商品名为Sumidur L-75)和19.8重量份的芳香烃(由ExxonMobil Chemical Ltd.生产,商品名为Solvesso 200ND)混合在一起,以获得烯丙菊酯溶液。随后,

将30重量份的该溶液加入至33重量份的5重量%聚乙烯醇(由The Nippon Synthetic Chemical Industry Co.,Ltd.生产,商品名为GOHSENOL GH-17)的水溶液中。将此混合物通过转子-定子均化器(由KINEMATICAAG制造,商品名为POLYTRON均化器)搅拌,从而将在聚乙烯醇水溶液中的烯丙菊酯溶液乳化,以获得烯丙菊酯乳液。向获得的乳液中,加入2重量份的1.2重量%二乙烯三胺(由Wako Pure Chemical Industries,Ltd.生产)的水溶液,随后在60℃搅拌3至4小时,以获得含有烯丙菊酯的微胶囊的水悬浮液组合物。

[0120] 将二十(20)重量份的在制备例1中制备的粘度调节液、15重量份的水和65重量份的上述水悬浮液组合物混合在一起,以获得本发明的组合物(8),其含有10重量%的烯丙菊酯。含有烯丙菊酯的微胶囊具有12.0 μm 的平均粒径。

[0121] 制备例9

[0122] 除了将在制备例8中制备的频那胺(pinamin)的量从10重量份改变至5重量份,将芳香烃(与如上所述相同)的量从19.8重量份改变至24.8重量份,并通过调节使用转子-定子均化器(与如上所述相同)的搅拌力将含有频那胺的微胶囊的平均粒径从12.0 μm 改变至39.8 μm 之外,通过进行与制备例8中相同的操作,获得本发明的组合物(9),其含有5重量%的烯丙菊酯。

[0123] 制备例10

[0124] 除了代替烯丙菊酯使用右旋炔丙菊酯,并通过调节使用转子-定子均化器(与如上所述相同)的搅拌力将含有益多克(etoc)的微胶囊的平均粒径从12.0 μm 改变至30.6 μm 之外,通过进行与制备例8中相同的操作,获得本发明的组合物(10),其含有10重量%的右旋炔丙菊酯。

[0125] 制备例11

[0126] 除了通过调节使用转子-定子均化器(与如上所述相同)的搅拌力将含有右旋炔丙菊酯的微胶囊的平均粒径从30.6 μm 改变至12.4 μm 之外,通过进行与制备例10中相同的操作,获得本发明的组合物(11),其含有10重量%的右旋炔丙菊酯。

[0127] 制备例12

[0128] 除了通过调节使用转子-定子均化器(与如上所述相同)的搅拌力将含有右旋炔丙菊酯的微胶囊的平均粒径从30.6 μm 改变至5.9 μm 之外,通过进行与制备例10中相同的操作,获得本发明的组合物(12),其含有10重量%的右旋炔丙菊酯。

[0129] 接着,将示出测试例。

[0130] 测试例1

[0131] 将本发明的组合物(1)至(12)分别用水稀释,以使得各活性成分浓度达到1,120ppm。将各稀释液(100 μL)加入至6cm直径的玻璃培养皿,均匀铺展并随后在室温空气干燥。将培养皿用石英玻璃制盖子覆盖,并随后放置在风化试验机(由Q-Lab Corporation制造,商品名为Q-SUN Xenon Accelerated Weathering Tester,Model Xe-3)中,该风化试验机配备有附装至其上的硼硅酸盐滤光器(由Q-Lab Corporation制造,商品名为Daylight-BB Optical Filter),随后用氙光在340nm的强度为0.68W/m²和34℃的温度(当用绝热黑板温度计测量时34℃)的条件下照射6小时。在照射后,用乙腈萃取在培养皿上剩余的胺苯吡菌酮,随后通过高效液相色谱或气相色谱法定量分析。通过计算确定作为相对于照射前的胺苯吡菌酮、烯丙菊酯或右旋炔丙菊酯的量的重量百分比的保留率。

[0132] 结果示于表1中。

[0133] [表1]

[0134]

所用的组合物	组分 a	组分 b	组分 c	组分 a: 组分 b(重量比)	平均粒径(μm)	保留率(%)
本发明的组合物(1)	胺苯吡菌酮	芳香烃	-	34 : 66	40.1	31.8
本发明的组合物(2)	胺苯吡菌酮	芳香烃	-	17 : 83	44.1	2.4
本发明的组合物(3)	胺苯吡菌酮	芳香烃	-	34 : 66	11.1	13.6
本发明的组合物(4)	胺苯吡菌酮	芳香烃	-	34 : 66	4.2	4.7
本发明的组合物(5)	胺苯吡菌酮	己二酸二异丁酯	-	34 : 66	33.2	23.0
本发明的组合物(6)	胺苯吡菌酮	苯乙酮	-	34 : 66	13.3	27.5
本发明的组合物(7)	胺苯吡菌酮	芳香烃	苯并三唑系紫外光吸收剂	40 : 60	32.0	71.6
本发明的组合物(8)	烯丙菊酯	芳香烃	-	34 : 66	12.0	10.3
本发明的组合物(9)	烯丙菊酯	芳香烃	-	17 : 83	39.8	73.0
本发明的组合物(10)	右旋炔丙菊酯	芳香烃	-	34 : 66	30.6	33.1
本发明的组合物(11)	右旋炔丙菊酯	芳香烃	-	34 : 66	12.4	20.2
本发明的组合物(12)	右旋炔丙菊酯	芳香烃	-	34 : 66	5.9	17.1