



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101772474 A

(43) 申请公布日 2010.07.07

(21) 申请号 200780100167.3

(22) 申请日 2007.08.13

(85) PCT申请进入国家阶段日
2010.02.03

(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2007/066063 2007.08.13

(87) PCT申请的公布数据
W02009/022431 EN 2009.02.19

(71) 申请人 住友化学株式会社
地址 日本国东京都

(72) 发明人 渡边敦 竹林禎浩 大坪敏朗

(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 18/66 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 18 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,该聚氨酯树脂通过使芳族二异氰酸酯与包含聚酯型多元醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物发生反应而获得,其中聚酯型多元醇对聚亚甲基二醇的摩尔比为 1 : 20 至 20 : 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使芳族二异氰酸酯与包含聚酯型多元醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物发生反应而获得,其中所述聚酯型多元醇对所述聚亚甲基二醇的摩尔比为 1 : 20 至 20 : 1。

2. 如权利要求 1 中所述的包膜颗粒,其特征在于,所述聚酯型多元醇在分子中有 15wt% 以上的氧羰基结构 (-O-C(=O)-) 部分。

3. 如权利要求 1 中所述的包膜颗粒,其特征在于,以 100 重量份所述芳族二异氰酸酯和所述多元醇的总量为基准,所述聚酯型多元醇的量是 15 至 80 重量份。

4. 如权利要求 1、2 或 3 中所述的包膜颗粒,其特征在于,所述聚酯型多元醇是聚己内酯多元醇。

5. 如权利要求 4 中所述的包膜颗粒,其特征在于,以 100 重量份所述芳族二异氰酸酯和所述多元醇的总量为基准,所述聚己内酯多元醇的量是 20 至 70 重量份。

6. 如权利要求 1、2 或 3 中所述的包膜颗粒,其特征在于,以 100 重量份所述芳族二异氰酸酯和所述多元醇的总量为基准,所述聚亚甲基二醇的量是 1 至 25 重量份。

7. 如权利要求 1、2 或 3 中所述的包膜颗粒,其特征在于,所述聚亚甲基二醇是 1,4- 丁二醇或 1,6- 己二醇或混合物。

8. 如权利要求 1、2 或 3 中所述的包膜颗粒,其特征在于,以 100 重量份所述芳族二异氰酸酯和所述多元醇的总量为基准,所述芳族二异氰酸酯的量是 1 至 49 重量份。

9. 如权利要求 1、2 或 3 中所述的包膜颗粒,其特征在于,所述芳族二异氰酸酯是 4,4' - 二苯甲烷二异氰酸酯。

10. 如发明 1 中所述的包膜颗粒,其特征在于,所述多元醇包含聚酯二醇、C2-C8 聚亚甲基二醇和三醇。

11. 如发明 10 所述的包膜颗粒,其特征在于,以 100 重量份所述芳族二异氰酸酯和所述多元醇的总量为基准,所述聚酯二醇、C2-C8 聚亚甲基二醇、三醇和芳族二异氰酸酯各自的量分别是 20 至 55 重量份、1 至 15 重量份、10 至 40 重量份和 10 至 49 重量份。

12. 如权利要求 1 所述的包膜颗粒,其特征在于,所述多元醇包含聚己内酯多元醇、C2-C8 聚亚甲基二醇和选自蓖麻油和氢化蓖麻油组成的组中的至少一种。

13. 如权利要求 12 所述的包膜颗粒,其特征在于,以 100 重量份所述芳族二异氰酸酯和所述多元醇的总量为基准,所述聚己内酯多元醇、C2-C8 聚亚甲基二醇、蓖麻油和 / 或氢化蓖麻油、以及芳族二异氰酸酯各自的量分别为 20 至 55 重量份、1 至 15 重量份、10 至 40 重量份和 10 至 49 重量份。

14. 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。

15. 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、杀虫剂等的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,使用通过使芳族二异氰酸酯与由聚酯多元醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇组成的多元醇发生反应而获得的聚氨酯树脂作为涂膜,其中聚酯多元醇对聚亚甲基二醇的摩尔比为 1 : 20 至 20 : 1。

[0005] 也就是说,本发明包括下述发明内容。

[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,该聚氨酯树脂通过使芳族二异氰酸酯与包含聚酯多元醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物发生反应而获得,其中聚酯多元醇对聚亚甲基二醇的摩尔比为 1 : 20 至 20 : 1。本说明书中,聚酯多元醇对聚亚甲基二醇的摩尔比是指聚酯多元醇的羟基数对聚亚甲基二醇的羟基数的比率。

[0008] [发明 2]

[0009] 如发明 1 中所述的包膜颗粒,其中聚酯多元醇在分子中有 15wt% 以上的氧羰基结构成分 (-O-C(=O)-)。

[0010] [发明 3]

[0011] 如发明 1 或 2 所述的包膜颗粒,其中以 100 重量份芳族二异氰酸酯和多元醇的总量为基准,所述聚酯多元醇的量是 15 至 80 重量份。

[0012] [发明 4]

[0013] 如发明 1 至 3 中任一项所述的包膜颗粒,其中,聚酯多元醇是聚己内酯多元醇。

[0014] [发明 5]

[0015] 如发明 4 所述的包膜颗粒,其中以 100 重量份芳族二异氰酸酯和多元醇的总量为基准,所述聚己内酯多元醇的量是 20 至 70 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,以 100 重量份的芳族二异氰酸酯和多元醇的总量为基准,聚亚甲基二醇的含量是 1 至 25 重量份。

[0018] [发明 7]

[0019] 如发明 1 至 6 中任一项所述的包膜颗粒,其中聚亚甲基二醇是 1,4-丁二醇或 1,6-己二醇。

[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 重量份的芳族二异氰酸酯和多元醇的总量为基准,芳香族二异氰酸酯的含量是 10 至 49 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,芳族二异氰酸酯是 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0024] [发明 10]

[0025] 如发明 1 中所述的包膜颗粒,其中,多元醇包括聚酯二醇、C2-C8 聚亚甲基二醇和三元醇。

[0026] [发明 11]

[0027] 如发明 10 所述的包膜颗粒,其中以 100 重量份芳族二异氰酸酯和多元醇的总量为基准,所述聚酯二醇、C2-C8 聚亚甲基二醇、三元醇和芳族二异氰酸酯的量各自分别是 20 至 55 重量份、1 至 15 重量份、10 至 40 重量份和 10 至 49 重量份。

[0028] [发明 12]

[0029] 如发明 1 中所述包膜颗粒,其中,多元醇包括聚己内酯多元醇、C2-C8 聚亚甲基二醇和选自蓖麻油和氢化蓖麻油组成的组中的至少一种。

[0030] [发明 13]

[0031] 如发明 12 所述的包膜颗粒,其中以 100 重量份芳族二异氰酸酯和多元醇的总量为基准,所述聚己内酯多元醇、C2-C8 聚亚甲基二醇、蓖麻油和 / 或氢化蓖麻油和芳族二异氰酸酯的量各自分别为 20 至 55 重量份、1 至 15 重量份、10 至 40 重量份和 10 至 49 重量份。

[0032] [发明 14]

[0033] 如发明 1 至 13 中任一项所述的包膜颗粒,其中,生物活性物质是肥料。

[0034] [发明 15]

[0035] 如发明 1 至 13 中任一项所述的包膜颗粒,其中,生物活性物质是杀虫剂。

[0036] 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

[0037] 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二异氰酸酯与包含聚酯型多元醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇反应而获得的聚氨酯树脂。聚酯型多元醇对聚亚甲基二醇的摩尔比为 1 : 20 至 20 : 1。

[0038] 聚酯型多元醇优选分子中含 15wt% 以上氧羰基 (-O-C(=O)-) 结构部分的聚酯型多元醇。

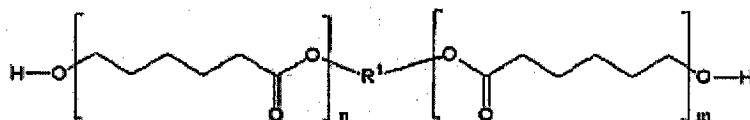
[0039] 聚酯型多元醇通常为聚内酯多元醇,是指通过内酯单体与低分子量多元醇开环聚合而产生的化合物。内酯单体实例包括 β -丙醇酸内酯, γ -丁内酯, δ -戊内酯和 ϵ -己内酯。

[0040] 低分子量多元醇的实例包括二元醇诸如乙二醇,二乙二醇,丙二醇,1,4-丁二醇,

1,5-戊二醇,1,6-己二醇和1,8-辛二醇;以及三元醇诸如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。

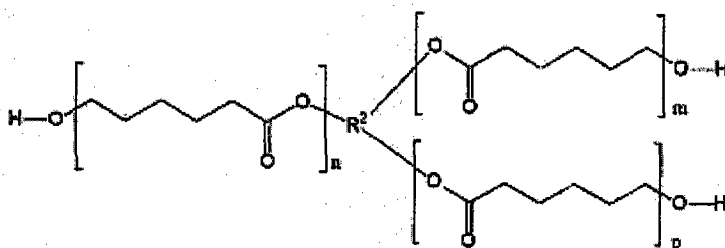
[0041] 聚酯型多元醇优选聚己内酯多元醇,是通过 ϵ -己内酯单体与低分子量多元醇开环聚合而产生的化合物。在一个分子中具有两个或三个羟基的聚己内酯多元醇(聚己内酯二醇或聚己内酯三醇)典型化学结构如下所示。该聚己内酯多元醇是在一个分子中具有至少一个(1-氧代己-1,6-二基)氧基结构($-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$)的多元醇。

[0042]



[0043] 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; R^1 代表二价的有机基团(例如,亚乙基、四亚甲基等)。

[0044]



[0045] 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; R^2 代表三价的有机基团(例如,丙烷-1,2,3-三取代基等)。

[0046] 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:

[0047] $\text{HO}-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_3-\text{OH}$

[0048] 聚己内酯多元醇在分子中含有大约35wt%的氧基羰基结构($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$)部分,即,

[0049] $(44 \times 6) / (62 + 114 \times 6) = 0.354$

[0050] 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。

[0051] 此外,聚己内酯多元醇的羟基当量是373,即,

[0052] $(62 + 114 \times 6) / 2 = 373$

[0053] 其中, ϵ -己内酯的分子量除以羟基的数目。

[0054] 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至1250。

[0055] 以100重量份的芳香族二异氰酸酯和多元醇的总量为基准,聚酯型多元醇的含量通常是15至80重量份,优选20至70重量份。

[0056] C2-C8聚亚甲基二醇的例子包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇和1,8-辛二醇。其中,优选1,4-丁二醇和1,6-己二醇。以100重量份的芳香

族二异氰酸酯和多元醇的总量为基准,聚亚甲基二醇的含量通常是 1 至 25 重量份。

[0057] 芳香族二异氰酸酯的例子包括:具有 1-2 个苯环的二异氰酸酯化合物,如 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) 和二异氰酸四亚甲基二甲苯酯 (TMXDI);以及具有一个萘环的二异氰酸酯化合物,如萘 1,5-二异氰酸酯 (NDI)。预聚物,如上述提及的芳香族二异氰酸酯和多元醇的反应产物,可作为芳香族二异氰酸酯使用。其中,优选 MDI。在本发明中,以 100 重量份的芳香族二异氰酸酯和多元醇的总量为基准,芳香族二异氰酸酯的含量通常是 10 至 49 重量份。

[0058] 本发明的实施方式中,用于制备聚氨酯树脂的多元醇混合物包括聚酯二醇(例如,聚己内酯二醇),C2-C8 聚亚甲基二醇和三元醇(例如,聚己内酯三元醇、蓖麻油、氢化蓖麻油)。聚酯二醇、C2-C8 聚亚甲基二醇、三元醇和芳香族二异氰酸酯的含量通常各自为 20 至 55 重量份、1 至 15 重量份、10 至 40 重量份和 10 至 49 重量份。

[0059] 本发明的实施方式中,用于制备聚氨酯树脂的多元醇混合物包括聚己内酯多元醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇、以及选自蓖麻油和氢化蓖麻油组成的组中的至少一种。聚己内酯多元醇、C2-C8 聚亚甲基二醇、蓖麻油及 / 或氢化蓖麻油和芳香族二异氰酸酯的含量通常各自为 20 至 55 重量份、1 至 15 重量份、10 至 40 重量份和 10 至 49 重量份。

[0060] 在本发明中,芳香族二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。

[0061] 聚氨酯树脂通常通过下述方法产生:使芳香族二异氰酸酯与多元醇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。

[0062] 芳香族二异氰酸酯与多元醇的反应不特别限制,并且能够通过下述方法进行:例如,一种方法是将所有芳香族二异氰酸酯和多元醇混合并固化;一种方法是先将芳香族二异氰酸酯和部分多元醇混合,形成聚异氰酸酯末端的预聚物,然后加入剩余的多元醇混合并固化;和其他方法。另外,也可以将少量有机溶剂与二异氰酸酯和多元醇混合,并且在反应的同时除去溶剂。其反应条件可任意选择,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。

[0063] 用于聚氨酯树脂生产的催化剂的例子包括:金属有机化合物,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、异丙醇钛、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、三乙撑二胺、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、二甲乙醇胺、N, N-二甲基苄胺、2,4,6-三(二甲基氨基)苯酚等。

[0064] 在芳香族二异氰酸酯中的二异氰酸酯基与多元醇中的羟基充分反应之前,具有流动性的芳香族二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。

[0065] 本发明的包膜颗粒是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,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。

[0066] 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- 甲基胺基甲酰甲基) 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)] ;

[0067] 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- 二甲基苯并呋喃 -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 -0- 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] ;

[0068] 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]、右旋苜蓿菊脂 [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-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甲基 (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 [2,5-二氧代-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;

[0069] 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];

[0070] 硝基咪唑烷衍生物;

[0071] 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'-(2,2-二甲基氨基三亚甲基二(苯硫代磺酸酯))];

[0072] N-氰基脒衍生物,如 N-氰基-N'-甲基-N'-(6-氯-3-吡啶甲基)乙脒;

[0073] 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];

[0074] 苯甲酰苯基脒类化合物,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)脒]、伏虫隆 [1-(3,5-二氯-2,4-二氟苯基)-3-(2,6-二氟苯甲酰基)脒] 和氟虫脒 [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)脒];

[0075] 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)];

[0076] 硫脒衍生物,如丁醚脒 [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]、噁

螞酮 [(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]、四螞嗪 [3,6-二(氯代苯基)-1,2,4,5-四嗪]、达螞酮 [2-叔丁基-5-(4-叔丁基苯甲基硫代)-4-氯吡嗪-3(2H)-酮]、螞酯 [叔丁基(E)-4-[(1,3-二甲基-5-苯氧吡唑-4-基)亚甲基氨基甲酰]安息香酸盐]、吡螞胺 [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]、螞螞醚 [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)-吡嗪酮、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) 戊烷-3-醇、(E)-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; 1-(2,4-二氯苯基)-4,4-二甲基-2-(1H-1,2,4-三唑-1-基) 戊烷-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-吡唑酯、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-[(4,6-二甲氧基嘧啶-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-甲氧基嘧啶-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-甲基吡唑-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)-间甲苯酸盐、甲基-2-(4-异丙基-4-甲基-5-氧代咪唑啉-2-基)-对甲苯酸盐、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-1,3-二甲基吡唑-4-氨基甲酰、N-[2,6-二溴-4-(三氟甲氧基) 苯基]-2-甲基-4-(三氟代甲基)-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) 嘧啶-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、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。

[0077] 本发明中的肥料是含有不同元素如氮、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, 其例子包括氮肥成分, 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,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,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,如硅酸钙等 ;镁肥成分,如硫酸镁、氯化镁等 ;钙肥成分,如氧化钙、氢氧化钙、碳酸钙等 ;锰肥成分,如硫酸锰、硫酸镁锰、矿渣锰等 ;硼肥成分,如硼酸、硼酸盐等 ;铁肥成分,如钢渣等。

[0078] 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包含数种含有生物活性物质的颗粒作为内核。

[0079] 承载生物活性物质的载体的例子包括 :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。

[0080] 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比如杀虫剂、杀真菌剂、除草剂、植物生长调节剂、驱虫剂等 的杀虫颗粒 ;颗粒肥料 ;含有肥料和杀虫活性成分等的含杀虫颗粒肥料。

[0081] 而本发明的包膜颗粒,可列举出下述实施方式。

[0082] 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 10 至 49 重量份芳香族二异氰酸酯与含有 15 至 80 重量份聚酯型多元醇和 1 至 25 重量份 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇进行反应而获得的。

[0083] 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 10 至 49 重量份 MDI 与含有 15 至 80 重量份聚酯型多元醇和 1 至 25 重量份 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇进行反应而获得的。

[0084] 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 10 至 49 重量份芳香族二异氰酸酯与含有 15 至 80 重量份聚己内酯多元醇和 1 至 25 重量份 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇进行反应而获得的。

[0085] 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 10 至 49 重量份 MDI 与含有 15 至 80 重量份聚己内酯多元醇和 1 至 25 重量份 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇进行反应而获得的。

[0086] 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 10 至 49 重量份基本由 MDI 组成的芳香族二异氰酸酯与含有 15 至 80 重量份分子量为 300 至 5000 的聚己内酯多元醇和 1 至 25 重量份 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇进行反应而获得的。

[0087] 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 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯二醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的。

[0088] 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 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯二醇、分子量为 300-5000 的

聚己内酯三醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的。

[0089] 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 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯三醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的。

[0090] 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 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯二醇、聚氧化丙三醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的。

[0091] 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 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯二醇、蓖麻油和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的。

[0092] 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 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯二醇、分子量为 300-5000 的聚己内酯三醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的,其中交联密度范围在 0.02 至 0.07 以内。

[0093] 交联密度可定义如下

[0094] 交联密度 = (分子量为 300-5000 的多元醇中三醇的 wt%) / (三醇的数均分子量)

[0095] 当多元醇包含 2 种以上三醇时,交联密度为每个交联密度的和。

[0096] 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 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯三醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的,其中交联密度范围在 0.02 至 0.07 以内。

[0097] 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 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯二醇、聚氧化丙三醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的,其中交联密度范围在 0.02 至 0.07 以内。

[0098] 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 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯二醇、蓖麻油和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的,其中交联密度范围在 0.02 至 0.07 以内。

[0099] 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 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯二醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的。

[0100] 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 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯二醇、分子量为 300-5000 的聚己内酯三醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的。

[0101] 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 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯三醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的。

[0102] 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 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯二醇、聚氧化丙三醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的。

[0103] 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 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯二醇、蓖麻油和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的。

[0104] 一种通过用聚氨酯树脂涂敷含有杀虫剂的颗粒而获得的包膜杀虫颗粒,所述聚氨酯树脂是通过使 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯二醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的。

[0105] 一种通过用聚氨酯树脂涂敷含有杀虫剂的颗粒而获得的包膜杀虫颗粒,所述聚氨酯树脂是通过使 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯二醇、分子量为 300-5000 的聚己内酯三醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的。

[0106] 一种通过用聚氨酯树脂涂敷含有杀虫剂的颗粒而获得的包膜杀虫颗粒,所述聚氨酯树脂是通过使 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯三醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的。

[0107] 一种通过用聚氨酯树脂涂敷含有杀虫剂的颗粒而获得的包膜杀虫颗粒,所述聚氨酯树脂是通过使 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯二醇、聚氧化丙三醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的。

[0108] 一种通过用聚氨酯树脂涂敷含有杀虫剂的颗粒而获得的包膜杀虫颗粒,所述聚氨酯树脂是通过使 MDI 与含有分子量为 300-5000 的聚己内酯二醇、蓖麻油和 C2-C8 聚亚甲基二醇的多元醇混合物进行反应而获得的。

[0109] 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的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,其中将芳香族二异氰酸酯和多元醇同时地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;(3)一种方法,其中将芳香族二异氰酸酯和多元醇按顺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;以及其他方法。

[0110] 方法(2)的具体实施方式是如下流程:准备所有多元醇和任选催化剂的混合物,临到加至含生物活性物质的颗粒之前,将其与芳香族二异氰酸酯混合,然后在流化或翻滚条件下将得到的混合物添加至含生物活性物质的颗粒。

[0111] 方法(3)的具体实施方式是如下流程:预先准备所有多元醇的混合物,在流化或翻滚条件下将该混合物和芳香族二异氰酸酯轮流加至含有生物活性物质的颗粒;随后在流化或翻滚条件下将芳香族二异氰酸酯、聚酯型多元醇和 C2-C8 聚亚甲基二醇加至含生物活性物质的颗粒;随后在流化或翻滚条件下将聚酯型多元醇、芳香族二异氰酸酯和 C2-C8 聚亚甲基二醇加至含生物活性物质的颗粒。

[0112] 芳香族二异氰酸酯与多元醇的反应温度通常为 20 至 200°C,优选 50 至 150°C。

[0113] 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,通过使芳香族二异氰酸酯与多元醇进行反应而产生的。

[0114] 本发明的包膜颗粒用于在农业领域的应用的例子包括: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。

[0115] 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。

[0116] 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℃ 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,并且其例子包括:脂肪烃,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。

[0117] 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包膜颗粒材料中的含量是 0.1 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。

[0118] 以下参照用于生产包膜颗粒肥料实施例的方法,来更详细地说明用于生产本发明包膜颗粒的方法。

[0119] 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,并且通常是 0.1 至 15mm,并且其形状优选球形,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作为芳香族二异氰酸酯、多元醇和必要时加入的催化剂的混合物,加至处于流化或翻滚状况下的粒子中。该加入法可以是在快速添加前混合各组分的方法,或者是将各组分分别地加入的方法。此后,在维持粒子流化或翻滚状况的同时,进行芳香族二异氰酸酯中的异氰酸酯基与多元醇中的羟基的反应,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 100 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。

[0120] 本发明的包膜颗粒,其聚氨酯树脂包膜厚度通常为 1 至 600 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 2 至 16wt%。

[0121] 本发明的包膜颗粒的颗粒尺寸通常是 0.1 至 15mm。

[0122] 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

[0123] 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。

[0124] 参照例(聚氨酯树脂膜的产生)

[0125] 在下列条件下产生聚氨酯树脂膜。

[0126] 将表 1 和表 2 所述多元醇在 50℃ 熔化,并与 2,4,6-三(二甲基氨基)苯酚(催化剂)均匀混合。随后加入芳香族二异氰酸酯(在 50℃ 下熔化),快速混合,并使用厚度设

置为约 125 μm 的涂板器拉成薄片。使拉出的树脂在 70°C 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) 和参照用聚氨酯树脂膜 (a) 和 (b)。

[0127] 表 1

[0128]

	化合物名称	A	B	C	参照 b
二异氰酸酯	MID (NCO 当量: 125)	36.7	41.1	39.8	41.1
多元醇	乙烯醇 (OH 当量: 31)	5.5			
	1,4-丁二醇 (OH 当量: 45)		10.4		
	1,6-己二醇 (OH 当量: 59)			13.2	
	三羟甲基丙烷 (OH 当量: 44.7)				10.3
	聚己内酯二醇 A (OH 当量: 492)	57.8	48.5	47.0	48.6
催化剂	2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚	0.05	0.05	0.05	0.05
总含量 (wt%)		100.05	100.05	100.05	100.05

[0129] 表 2

[0130]

	化合物名称	D	E	F	参照 a
二异氰酸酯	MDI (NCO 当量: 125)	46.0	33.5	28.4	
	聚亚甲基多聚苯基聚异氰酸酯 (NCO 当量: 136)				30.1
多元醇	1,4-丁二醇 (OH 当量: 45)	11.6	4.8	2.0	2.0
	聚己内酯二醇 B (OH 当量: 416)	23.0	33.5	37.8	36.8
	蓖麻油 (OH 当量: 351)	19.4	28.2	31.9	31.1
催化剂	2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚	0.05	0.05	0.05	0.05
总含量 (wt%)		100.05	100.05	100.05	100.05
交联密度		0.04	0.04	0.04	

[0131] 在上述表 1 和 2 中:

[0132] MDI (Sumidur 44S, Sumika Beyer Urethane 株式会社制造);

[0133] 聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯 (Sumidur 44V-10, Sumika Beyer Urethane 株式会社

制造)；

[0134] 乙二醇 (Wako Pure 化学工业有限公司制造)；

[0135] 1,4- 丁二醇 (Wako Pure 化学工业有限公司制造)；

[0136] 1,6- 己二醇 (Wako Pure 化学工业有限公司制造)；

[0137] 聚己内酯二醇 A (Placel210, Daicel 化学工业有限公司制造)；

[0138] 聚己内酯二醇 B (Placel208, Daicel 化学工业有限公司制造)；

[0139] 蓖麻油 (工业用蓖麻油 No. 1, Hokoku 公司制造)；

[0140] 2,4,6- 三 (二甲基氨基甲基) 苯酚 (TAP, Kayaku Akzo 公司制造)。

[0141] 测试实施例 1 (聚氨酯树脂膜在土壤中的降解)

[0142] 将薄膜 (A)、(B)、(D)、(E)、(F)、(a) 和 (b) 分割成 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份, 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。

[0143] 表 3

[0144]

薄膜	3 个月和在土壤中的减少率 (%)
A	4.2
B	3.4
D	4.8
E	4.0
F	19.6
a	2.1
b	0.6

[0145] 生产实施例 1

[0146] 在随后描述的条件下, 包膜颗粒肥料是通过用表 1 和 2 中所述的聚氨酯树脂原料组合物 (A) 至 (D)、(F) 和 (a) 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。

[0147] 在转动的容器中, 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 重量份具有表 1 和表 2 所述成分的未硬化聚氨酯树脂, 并在加热下保持翻滚 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 (A) 至 (D)、(F) 和 (a)。未硬化的聚氨酯树脂是通过下述方法而获得的: 均匀混合表 1 和表 2 中所述的多元醇 (于 50℃ 下熔化) 和 2,4,6- 三 (二甲基氨基甲基) 苯酚 (催化剂),

然后在添加前直接加入芳香族二异氰酸酯（于 50 下℃融化），并且将它们快速混合。

[0148] 生产实施例 2

[0149] 在随后描述的条件下，包膜颗粒肥料是通过用表 2 中所述的聚氨酯树脂原料组合物 (E) 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。

[0150] 在转动的容器中，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℃。进一步加入 20 重量份具有表 2 所述成分的未硬化聚氨酯树脂 (E)，并在加热下保持翻滚 8 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 (E)。

[0151] 测试实施例 2（在包膜颗粒肥料中尿素的洗脱特性测试）

[0152] 将 7.5g 由生产实施例 1 和 2 所得的包膜颗粒肥料置于 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。在给定时间后，取样少量的混合物，并且测量从包膜肥料洗脱的尿素含量。结果如表 4 所示。

[0153] 表 4

[0154]

包膜颗粒肥料	35 天后洗脱率 (%)
包膜颗粒尿素 (A)	42
包膜颗粒尿素 (B)	40
包膜颗粒尿素 (D)	33
包膜颗粒尿素 (E)	17
包膜颗粒尿素 (F)	12
包膜颗粒尿素 (a)	61
包膜颗粒尿素 (b)	44

[0155] 生产实施例 3

[0156] 过程同生产实例 1，不同的是使用如表 5 所述的聚氨酯树脂原料组合物 (G) 至 (K)，得到包膜粒状尿素 (G) 至 (K)。

[0157] 生产实施例 4

[0158] 过程同生产实例 1，不同的是使用如表 6 所述的聚氨酯树脂原料组合物 (L)、(M)、(P) 和 (Q)，得到包膜粒状尿素 (L)、(M)、(P) 和 (Q)。

[0159] 此外，生产过程同生产实例 1，不同的是每一步添加 10 重量份如表 6 所述的未硬化聚氨酯树脂原料组合物 (N) 和 (O)，并在加热条件下滚动 5 分钟以上，得到包膜粒状尿素 (N) 和 (O)。

[0160] 表 5

[0161]

	化合物名称	G	H	I	J	K
二异氰酸	MDI (NCO 当量: 125)	32.9	34.1	34.1	31.8	30.1
多元醇	1,4-丁二醇 (OH 当量: 45)	4.7	4.9		6.3	4.3
	1,6-己二醇 (OH 当量: 59)			11.3		
	聚己内酯二醇 B (OH 当量: 416)	43.9	22.7		23.8	40.2
	聚己内酯三醇 C (OH 当量: 668)			54.6	38.1	
	蓖麻油 (OH 当量: 351)	18.5	38.3			25.4
催化剂	2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
总含量 (wt%)		100.05	100.05	100.05	100.05	100.05
交联密度		0.03	0.06	0.03	0.04	0.04

[0162] 表 6

[0163]

	化合物名称	L	M	N	O	P	Q
二异氰酸酯	MDI (NCO 当量: 125)	33.5	33.1	40.9	40.9	40.1	41.8
多元醇	1,4-丁二醇 (OH 当量: 45)	4.8	6.0	11.5	10.6	8.7	9.0
	聚己内酯二元醇 B (OH 当量: 416)				20.4	40.0	13.9
	聚己内酯二元醇 D (OH 当量: 265)	17.0					
	聚己内酯二元醇 E (OH 当量: 1002)	16.5					
	聚己内酯二元醇 C (OH 当量: 668)		33.0	47.5	28.0		
	蓖麻油 (OH 当量: 351)	28.2	27.9			11.3	35.2
催化剂	2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚	0.05	0.05			0.01	0.01
总含量 (wt%)		100.05	100.05	100.00	100.00	100.01	100.01

[0164] 在上述表 5 和 6 中：

[0165] MDI (Sumidur 44S, Sumika Beyer Urethane 株式会社制造)；

[0166] 1,4-丁二醇 (Wako Pure 化学工业有限公司制造)；

[0167] 1,6-己二醇 (Wako Pure 化学工业有限公司制造)；

[0168] 聚己内酯二醇 B (Placel 208, Daicel 化学工业有限公司制造)；

[0169] 聚己内酯三醇 C (Placel 320, Daicel 化学工业有限公司制造)；

[0170] 聚己内酯二醇 D (Placel 205, Daicel 化学工业有限公司制造)；

[0171] 聚己内酯二醇 E (Placel 220, Daicel 化学工业有限公司制造)；

[0172] 蓖麻油 (工业用蓖麻油 No. 1, Hokoku 公司制造)；

[0173] 2,4,6-三(二甲基氨基)苯酚(TAP, Kayaku Akzo 公司制造)。

[0174] 测试实施例 3(在包膜颗粒肥料中尿素的洗脱特性测试)

[0175] 进行与测试实施例 2 相同的过程,对包膜粒状尿素(G)至(I)、(K)至(N)和(P)至(Q)测试洗脱率。结果如表 7 所示。

[0176] 表 7

[0177]

包膜颗粒肥料	35 天后洗脱率 (%)
包膜颗粒尿素 (G)	35
包膜颗粒尿素 (H)	接近于 0
包膜颗粒尿素 (I)	18
包膜颗粒尿素 (K)	19
包膜颗粒尿素 (L)	3
包膜颗粒尿素 (M)	10
包膜颗粒尿素 (N)	14
包膜颗粒尿素 (P)	46
包膜颗粒尿素 (Q)	48

[0178] 参照例 2(聚氨酯树脂膜的产生)

[0179] 按照与参照例 1 相同的过程产生聚氨酯树脂薄膜(L)或(M)。

[0180] 测试实施例 3(聚氨酯树脂膜在土壤中的降解)

[0181] 聚氨酯树脂薄膜(L)和(M)进行与实施例 1 相同的测试。结果如表 8 所示。

[0182] 表 8

[0183]

薄膜	3 个月 after 在土壤中的减少率 (%)
L	10.8
M	8.7

[0184] 生产实施例 6

[0185] 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,然后通过喷射磨磨碎。将 17.6 重量份上述获得的粉碎材料、3 重量份聚乙烯醇(2.5 重量份 GOHSENL

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 化工有限公司制造)和 50.4 重量份碳酸钙粉末(TANCAL NN200, 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 重量份的含有溶于其中的 7.5 重量份砂糖和 7.5 重量份尿素的水,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,得到呈柱状体形式的内核(粒度大小:1400 至 850 μm;横截面平均直径:0.9mmΦ)。

[0186] 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 80℃。然后,加入 0.25 重量份如表 2 所述的未硬化的聚氨酯树脂(F)。该未硬化的聚氨酯树脂通过下述方法而获得:先将如表 2 所述多元醇(F)(于 50℃下熔化)与三(二甲基氨基)苯酚(催化剂)混合,并在临使用前加入芳香族二异氰酸酯(于 50℃下熔化)。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 3.00 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(F)。

[0187] 生产实施例 7

[0188] 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,然后通过喷射磨磨碎。将 17.6 重量份上述获得的粉碎材料、4.5 重量份含 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 重量份包含 2.5 重量份聚乙烯醇(GOSENOLGL-05(日本合成化学工业株式会社制造)和 0.5 重量份 PVA 217S(Kuraray 株式会社制造)的混合物、12 重量份膨润土(BENTONITE FUJI, Hojun Kogyo 株式会社制造)、2 重量份的聚氧化乙烯苯乙基苯基醚(SOLPOL T-20, Toho 化学工业株式会社制造)以及 51.9 重量份碳酸钙粉(TANCAL NN200, 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,得到呈柱状体形式的内核(粒度大小:1400 至 850 μm;横截面平均直径:0.9mmΦ)。

[0189] 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 4 重量份的液体石蜡,并保持翻滚 10 分钟。然后,加入 0.25 重量份如表 2 所述的未硬化的聚氨酯树脂(E)。该未硬化的聚氨酯树脂(E)通过下述方法而获得:先将如表 2 所述多元醇(F)(于 50℃下熔化)与 2,4,6-三(二甲基氨基)苯酚(催化剂)混合,并在临使用前加入芳香族二异氰酸酯(于 50℃下熔化)。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 6.00 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(E)。

[0190] 测试实施例 4

[0191] 将 200mg 由上述所得的包膜杀虫剂颗粒 (E) 和 (F) 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°C 下静置。在给定时间后, 取样少量的混合物, 并且测量从包膜杀虫剂颗粒中洗脱的 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-羧酰胺和 (E)-1-(2-氯-1,3-噻唑-4-基甲基)-3-甲基-2-硝基胍的含量。在一周后, 包膜杀虫剂颗粒 (F) 和包膜杀虫剂颗粒 (E) 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-氨基甲酰洗脱率分别为 32% 和 24%。在一周后, 包膜杀虫剂颗粒 (E) 的 (E)-1-(2-氯-1,3-噻唑-4-基甲基)-3-甲基-2-硝基胍洗脱率为 59%。

[0192] 工业实用性

[0193] 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。