



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102933523 B

(45) 授权公告日 2015. 02. 25

(21) 申请号 201180028063. 2

A01N 25/00(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 04. 27

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/328, 992 2010. 04. 28 US

US 2009/0270259 A1, 2009. 10. 29,

US 2005/0043182 A1, 2005. 02. 24,

US 5118520 A, 1992. 06. 02,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 07

US 3825506 A, 1974. 07. 23,

US 2004/0186206 A1, 2004. 09. 23,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/034135 2011. 04. 27

CN 1343092 A, 2002. 04. 03,

F. X. Perrin et al. Chemico-diffusion

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/137170 EN 2011. 11. 03

kinetics and TTT cure diagrams of

DGEBA-DGEBF/amine resins cured with

phenol catalysts. 《European Polymer

Journal》. 2007, (第 43 期),

(73) 专利权人 先正达参股股份有限公司

地址 瑞士巴塞尔

审查员 郭丽娜

(72) 发明人 J·D·福勒 S·金

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 刘晓东

(51) Int. Cl.

A01N 25/22(2006. 01)

A01N 25/04(2006. 01)

权利要求书3页 说明书23页

(54) 发明名称

稳定的农用化学组合物

(57) 摘要

提供了包含可流动的非水性分散体浓缩物的稳定的液体农用化学组合物, 该组合物包括 :a) 一种连续的非水性液相 ;b) 至少一种包括聚合物颗粒分散体的分散固相, 其中这些颗粒的外表面包括一种胶质固体材料并且其中这些颗粒具有至少一种化学试剂分布其中。在用于制备该分散相的过程中, 该胶质固体以一种量存在, 该量有效地将这些聚合物颗粒稳定在乳液状态。当这些化学试剂是农业上的活性成分时, 本发明的组合物可以直接地或者稀释地用以对抗有害生物或用作植物生长调节剂。

1. 一种非水性液体分散体浓缩物组合物,包括
 - (a) 一种连续的非水性液相;以及
 - (b) 至少一种分散固相,该固相包括由一种可固化或者可聚合的树脂或者一种可凝固的热塑性聚合物制备的聚合物颗粒,其中,这些颗粒的外表面包括一种胶质固体材料并且其中这些颗粒具有至少一种农用化学活性成分分布在其中。
2. 如权利要求 1 所述的组合物,其中该农用化学活性成分包括一种固体并且分布在该分散固相内。
3. 如权利要求 1 所述的组合物,其中该分散相包括至少一种非可交联的可移动化学品,这样使得这一化学品从该分散相的萃取以一种方式给予其多孔,该方式允许该农用化学活性成分扩散出。
4. 如权利要求 1 所述的组合物,其中包括这些聚合物颗粒的这些聚合物分子包含亲水基团,这些亲水基团暴露于水时以一种方式与水化合,该方式使这些聚合物颗粒更加可渗透,这样使得它们允许该农用化学活性成分扩散出。
5. 如权利要求 1 所述的组合物,其中这些聚合物颗粒是热固性的。
6. 如权利要求 1 所述的组合物,其中这些聚合物颗粒是热塑性的。
7. 如权利要求 1 所述的组合物,其中该连续相 (a) 包括一种实质上水不混溶的非水性液体。
8. 如权利要求 7 所述的组合物,其中该实质上水不混溶的非水性液体选自石油馏出物、植物油、硅油、甲基化的植物油、精制的石蜡烃、烷基乳酸酯、矿物油、烷基酰胺、烷基乙酸酯、及其混合物。
9. 如权利要求 1 所述的组合物,其中该连续相 (a) 包括一种实质上水混溶的非水性液体。
10. 如权利要求 9 所述的组合物,其中该实质上水混溶的非水性液体选自碳酸丙烯酯、乙烯乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇、二缩三丙二醇、丁二醇、己二醇、具有高达 800 的分子量的聚乙二醇、二(丙二醇)甲醚乙酸酯、丙二醇二乙酯、磷酸三乙酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、丙醇、四氢糠醇、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乳酰胺、及其混合物。
11. 如权利要求 1 所述的组合物,其中该连续相 (a) 进一步包括至少一种农用化学活性成分并且该活性成分处于选自以下的状态:溶液、乳液、微乳液或者微囊剂或精细颗粒的悬浮液。
12. 如权利要求 1 所述的组合物,其中该连续相 (a) 进一步包括一种或多种表面活性剂或者分散剂。
13. 如权利要求 1 所述的组合物,其中该胶质固体包括一种分布在这些聚合物颗粒表面上的微粒无机材料。
14. 如权利要求 1 所述的组合物,其中该胶质固体包括一种以精细微粒形式分布在这些聚合物颗粒表面上的农用化学活性成分。
15. 如权利要求 3 所述的组合物,其中该非可交联的可移动化学品是一种表面活性剂、聚合物、共聚物、实质上水溶性的化合物或者实质上水不溶性的化合物。
16. 如权利要求 1 所述的组合物,其中该分散固相 (b) 包括一种固化的环氧树脂聚合物。

17. 如权利要求 1 所述的组合物,其中该分散固相 (b) 包括一种固化的酚醛树脂聚合物。

18. 如权利要求 1 所述的组合物,其中该分散固相 (b) 包括一种固化的氨基塑料树脂聚合物。

19. 如权利要求 1 所述的组合物,其中该分散固相 (b) 包括一种聚酯树脂聚合物。

20. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述分散固相 (b) 包括一种固化的聚丙烯酸酯树脂聚合物。

21. 如权利要求 16 所述的组合物,其中 (b) 包括一种固化的环氧树脂聚合物基质,该基质由将一种选自二 - 以及聚环氧化物单体、预聚合物或其共混物的环氧树脂与一种选自伯胺以及仲胺以及它们的加合物、氨脒、双氰胺、多聚羧酸、多聚羧酸的酸酐、聚胺、聚氨基酰胺、胺和聚环氧化物的聚加合物、多元醇及其混合物的固化剂进行固化而制备。

22. 如权利要求 1 所述的组合物,其中该分散固相包括具有 1 与 200 微米之间的中位直径的聚合物颗粒。

23. 如权利要求 1 所述的组合物,其中该胶质固体包括不超过 80wt% 的该分散固相。

24. 一种方法,该方法通过用一种选自水以及液体肥料的水性液体载体稀释一种有效量的根据权利要求 1 的浓缩物组合物,并且将该稀释的组合物施用至植物物种或其场所,从而预防或者对抗有害生物侵染这些植物物种或者调节植物生长。

25. 一种用于制作包含连续的非水性液相且结合至少一种农用化学活性成分的非水性液体分散体浓缩物的方法,包括以下步骤:

a. 将至少一种农用化学活性成分溶解或者悬浮于一种可任选地包含至少一种非可交联的可移动化学品以及可任选地包含一种化学固化剂的可固化的、可聚合的树脂中;

b. 将所述溶液或者悬浮液与一种包含胶质固体乳液稳定剂以及可任选地化学固化剂的非水性液体进行组合,并且进行充分的机械搅拌,从而形成一种所述溶液或者悬浮液的乳液;并且

c. 完成该可固化的、可聚合的树脂的固化,从而产生一种聚合物颗粒的非水性液体分散体,这些聚合物颗粒包含至少一种农用化学活性成分以及一种分布在这些聚合物颗粒表面的胶质固体。

26. 根据权利要求 25 所述的方法,其中该可聚合的树脂选自环氧树脂、氨基塑料树脂、酚醛树脂以及聚酯树脂。

27. 根据权利要求 26 所述的方法,其中该可聚合的树脂是一种热固性的环氧树脂。

28. 根据权利要求 27 所述的方法,其中该环氧树脂包括一种双酚 A、甘油或者间苯二酚的二缩水甘油醚,或者这些醚中两种或更多种的混合物。

29. 根据权利要求 27 所述的方法,其中该环氧树脂的固化是使用一种胺类固化剂来完成的。

30. 根据权利要求 29 所述的方法,其中固化是通过使用一种包括聚(氧化丙烯)二胺的胺类固化剂来完成的。

31. 根据权利要求 25 所述的方法,其中该胶质固体乳液稳定剂选自碳黑、金属氧化物、金属氢氧化物、金属碳酸盐、金属硫酸盐、聚合物、硅石以及粘土。

32. 根据权利要求 31 所述的方法,其中该胶质固体乳液稳定剂是一种处于精细分散形

式的农用化学活性成分。

33. 根据权利要求 31 所述的方法,其中该胶质固体乳液稳定剂是表面经各向同性地修饰的,或者经一种方式进行了修饰,该方式容许其与一种包括该可聚合树脂的交联剂或者另一种通过该连续的非水性液相添加的试剂进行化学反应。

34. 根据权利要求 25 所述的方法,其中该连续的非水性液相是一种水不混溶性的液体并且该胶质固体是一种疏水性的气相二氧化硅。

35. 根据权利要求 25 所述的方法,其中该连续的非水性液相是一种水混溶性的液体并且该胶质固体是一种亲水性的气相二氧化硅。

稳定的农用化学组合物

[0001] 本发明涉及稳定的、液体的化学组合物,此类组合物的制备以及使用此类组合物来例如,对抗有害生物或用作植物生长调节剂的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 农业上的活性成分(农用化学品)通常以适于用水稀释的浓缩物的形式被提供。已知许多形式的农业上的浓缩物并且这些浓缩物由该活性成分以及一种载体组成,它们可以包含不同的组分。通过在水中溶解、乳化和 / 或悬浮农业上的活性材料而获得基于水的浓缩物。由于用于作物保护剂的相对的复杂的供应链,此类浓缩物配制品可以被长期储存并且在储存以及运送期间经受极端的温度变化、高剪切以及反复的振动模式。此类供应链条件可能增加配制品失效的可能性,例如,水介导的降解、絮凝、稠化、沉降以及其他的稳定性问题。

[0004] 因此,水性体系与某些农用化学品以及作物保护剂的有效使用由于它们在储存期间暴露于水时的化学稳定性差而受到了限制。典型地,水解作用是最常见的水介导的降解机制;然而,具有水敏感性的活性成分的农业上的浓缩物在暴露于水时也遭受氧化、脱卤作用、键裂、贝克曼重排以及其他形式的降解。

[0005] 在一些情况下,以下是希望的:利用每一分离的农用化学品以及可任选的提供最佳生物学性能的一种辅助剂或辅助剂的组合的加合特性来将不同的农用化学品组合在一种单个的配制品中。例如,运输以及储存费用可以通过使用一种配制品而最小化,其中这个或者这些活性农用化学品的浓度是可应用的高度并且其中不同于进行分开地桶混,任何所希望的辅助剂是“内置”于该配制品中的。然而,这个或者这些活性的农用化学品的浓度越高,该配制品的稳定性被危害或者一种或多种组分进行相分离的可能性就越大。此外,当多重的活性成分存在时,由于在这些化学品之间的物理的或者化学的不相容性,如,例如,当活性成分是一种酸、碱、油状液体、疏水的结晶固体或者亲水的结晶固体时,避免配制品的失效更有挑战性。

[0006] 另一个挑战发生在农用化学品液体浓缩物配制品的使用者在水中稀释该配制品(例如,在喷雾桶中),从而形成一种稀释的水溶液喷雾组合物的情况下。此类农用化学品喷雾组合物被广泛地使用,但是它们的性能有时候会由于某些农用化学品在喷雾桶中暴露于水时降解的倾向而受到限制。例如,农用化学品分解可以随着碱性与水温的增加,以及随着该喷雾组合物被留在桶中的时长而增加。

[0007] 还希望的是,通过控制农用化学品从该配制品进入施用部位的释放率来改进农用化学品的效果。由于该农用化学品在该配制品内出现热力平衡并且部分地的溶解或者分散的倾向,如果在该配制品中存在水,对于在水中有任意显著程度的溶解的或者分散的农用化学品尤其是一个挑战。达到该农用化学品溶解或者分散的程度,这降低了该配制品的物理稳定性并且使任何控释的特性无效。此外,还希望的是将这些农用化学品组合在一种单个的配制品中并且独立地控制它们的释放率,例如,在如果两者以同样的速率递送,这些农用化学品的行为模式会使得它们拮抗的实例中。

[0008] 还希望通过控制该农用化学品的释放率使得直到该配制品暴露于水之前不发生

农用化学品的释放,从而改进该农用化学配制品的急性毒性。某些农用化学品本质上是对皮肤或者眼睛有刺激性的,或者否则的话本质上是危险的,并且这可以通过以下得以缓解:对这些农用化学品进行配制使得在该浓缩的产品内该农用化学品基本上是不可利用的,然而在施用至环境中时,生物有效性未受损伤。

[0009] 此外,喷雾桶混合可以包含多种化学品以及可以相互作用并且改变其中包含的一种或多种农用化学品的有效性的辅助剂。不相容性、差的水质以及不充分的桶搅拌可能导致降低的喷雾效果、植物毒性并且会影响设备性能。

[0010] 考虑到农用化学品液体浓缩物配制品在世界各地储存、运送以及使用的不同条件以及特殊情况,存在着对包含农用化学品的浓缩物配制品的需求,包括水溶性的、水可分散的或者水敏感的农用化学品,这些浓缩物配制品在至少一些那样的条件以及情况下提供稳定性益处。存在着对具有高装载的、在广泛的田间条件范围下当用水稀释时稳定的此类配制品的进一步的需求。仍存在着对具有从该配制品进入施用部位的农用化学品受控释放率并且在不同的条件下起作用的此类配制品的进一步的需求。

[0011] 在非农业领域的配制品中需要类似的性能,比如用于药用活性成分的受控递送、用于食物调味剂的受控递送、用于染料或者色素的受控递送、用于化妆品的或者家居产品的香味的受控释放、或者用于清洁产品中的酶或者去污剂的受控递送。在这些工业中以及其他的工业中,存在对制备施用时可以释放至目标部位的稳定的组分配制品的能力需求。

[0012] 发明概述

[0013] 提供了包含可流动的非水性分散体浓缩物的稳定的液体农用化学组合物,该组合物包括:a)一种连续的非水性液相;b)至少一种包括由一种可固化或者可聚合的树脂或者一种可凝固的热塑性聚合物制备的聚合物颗粒的分散固相,其中这些颗粒的外表面包括一种胶质固体材料并且其中这些颗粒具有至少一种化学试剂分布其中。在一个实施方案中,在用于制备该分散相的过程期间,该胶质固体材料以一种有效量存在于至少一种分散固相中以将该聚合树脂稳定在乳液状态。在另一个实施方案中,该化学试剂是一种固体并且分布在该分散固相内,或者是一种液体并且分布在该分散固相内。在一个另外的实施方案中,该连续的液相是一种水不混溶液体,一种水混溶液体,或其混合物。在另一个实施方案中,这些聚合物颗粒还包含一种非可交联的可移动化学品,这样使得这一化学品从该分散固相中的萃取以一种方式使其多孔,该方式允许该化学试剂从该分散相扩散出。在另一个实施方案中,形成这些聚合物颗粒的聚合物包含亲水基团,这些亲水基团暴露于水时与水化合,由此增加该聚合物基质的可渗透性并且允许该化学试剂从该分散相中扩散出。在另一个实施方案中,该分散固相包含通过凝固一种热塑性聚合物树脂、固化一种热固性树脂或使一种热塑树脂聚合而制备的聚合物颗粒。当至少一种化学试剂是农用化学活性成分时,本发明的组合物可以直接地或者稀释地使用以对抗有害生物或用作植物生长调节剂。

[0014] 依照本发明的一个实施方案,已经发现在非水性液体中的农用化学活性成分的非水性分散体浓缩物可以通过使用聚合的、固化的或者凝固的聚合型树脂来制备,从而当在该固化反应或者凝固过程期间利用一种胶质固体将该聚合树脂稳定在乳液状态时,使这些农用化学活性成分容留于一种聚合物基质中。在该聚合物基质内可以分布至少一种农用化学活性成分,该聚合物基质在该连续的非水性液相中分散为颗粒。其他的活性成分可以可任意的被分散、溶解、乳化、微乳化或者悬浮在该连续相之内。

[0015] 农用化学活性成分从该分散固相的释放率可以通过在该分散相内可任选地结合可移动的非可交联分子来进行控制,其中这些分子被选择为不溶于该非水性连续相、与将形成微粒聚合物基质的聚合树脂混溶或不混溶、溶解于水或者一些其他的在使用时该制品将暴露于其中的介质中,并且分子大小使得萃取时它们在该分散相中产生的空隙允许这些农用化学活性成分的所希望的释放。该可移动的非可交联分子可以作为一种分子分散体(如果与该聚合树脂混溶)或者作为离散的内含物(如果与该聚合树脂不混溶)存在于该分散固相中。

[0016] 农用化学活性成分从该分散固相的释放率可以通过在该分散相内可任选地结合无孔微粒矿物质作为一种扩散屏障来进行进一步控制。出于本发明的目的,无孔的意思是该矿物质缺乏大于这些农用化学活性成分的单体分子的孔,这样使得该农用化学品通过该矿物质颗粒的扩散系数小于 $10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$ 。

[0017] 本发明的非水性分散体浓缩物具有一种对于水溶性的、水可分散的、水敏感的以及其他的农用化学品而言有用的长保护期,这样使得该制品的化学以及物理稳定性得到改进并且提供了在储存、运送以及使用方面的实用性。通过将多种活性成分单独地或者一起地结合在相互物理兼容的聚合物基质颗粒中,本发明的分散体浓缩物还方便地容许多种活性成分组合在一种单个的制品中,不论它们是液体还是固体。本发明的分散体浓缩物还提供了以下能力:控制该农用化学品从该浓缩物或者最终使用的稀释制品进入目标部位的释放率以及增强对抗目标有害生物的生物学性能。

[0018] 本发明的非水性分散体浓缩物在对制备稳定的制品以及将化学试剂递送至目标位点存在需要的农业领域外也有实用性。出于这些目的,可以按照需要用其他的化学试剂取代这些农用化学品。在本发明的背景下,化学试剂因此包括任何催化剂、辅助剂、疫苗、遗传载体、药物、香料、调味剂、酶、孢子或者其他菌落形成单位(CFU)、洗涤剂、染料、色素、粘合剂或者需要该化学试剂从该制品释放的情况下的其他组分。此外,可以按所希望的将该非水性分散体浓缩物进行干燥以制备一种粉末或者颗粒产品。

[0019] 适用于在制备该分散相固化的聚合物基质中使用的可聚合的树脂可以选自任何单体、低聚物或可聚合为热固性或热塑性聚合物颗粒的预聚合物。依照本发明,该分散相聚合物基质还通过以下形成:将聚合物溶解在一种挥发性的、还包含至少一种农用化学品的第一非水性溶剂中,使用胶体稳定剂将这一溶液在一种第二非水性溶剂(与该第一溶剂不混溶)中稳定为一种皮克林乳液(Pickering emulsion),并且然后加热这一乳液,从而蒸发该挥发性溶剂并且形成一种分散的热塑性聚合物基质的固相。可替代地,该分散相聚合物基质通过以下形成:将至少一种农用化学活性成分溶解或者悬浮于一种包含熔融物的非水性液体混合物中,该熔融物是至少一种适当的热塑性聚合物的熔融物,将所述分散体浓缩物乳化于一种经加热的非水性液体中,使得平均液滴大小为 1 至 200 微米,该非水性液体还包含一种胶质固体作为(皮克林)乳液稳定剂;并且冷却该乳液,从而生产热塑性聚合物颗粒。

[0020] 本发明进一步涉及包括一种被容留的农用化学品的聚合物颗粒,该农用化学品均匀地或者非均匀地分布在此类颗粒之内或者以域(domains)的形式存在于此类颗粒之内并且其中这些颗粒的外表面区域包括一种胶质固体材料。

[0021] 本发明还包括一种用于在一个场所(如土壤或者叶子)对抗或控制有害生物或者

调节植物生长的方法,该方法包括用一种根据本发明的分散体浓缩物处理所述场所或者根据本发明将一种浓缩物分散在水中或者液体肥料中,并且用所获得的经稀释的最终使用的配制品水溶液处理所述场所。

[0022] 发明详细说明

[0023] 因此,在一个实施方案中,本发明的非水性液体分散体浓缩物组合物包括:

[0024] a) 一种连续的非水性液相,可任选地包括至少一种化学试剂;以及

[0025] b) 至少一种包括聚合物颗粒的分散固相,其中这些颗粒的外表面包括一种胶质固体材料,该胶质固体材料以一种量存在,在用于该制备分散相的过程期间,该量有效地将这些聚合物颗粒稳定在一种乳液状态,并且其中这些颗粒具有至少一种分布在其中的化学试剂。

[0026] 在一个实施方案中,该胶质固体材料是一种皮克林胶质乳液稳定剂。在一个实施方案中,这些化学试剂是农用化学活性成分。

[0027] 在一个实施方案中,这些聚合物颗粒包括一种被容留的农用化学品,该农用化学品均匀地或者非均匀地分布在此类颗粒之内或者以域的形式存在于此类颗粒之内。

[0028] 在一个实施方案中,处于该分散相中的聚合物颗粒具有至少一微米的平均颗粒大小。在本发明的背景下,平均颗粒或者液滴大小表明体积加权平均值,通常被指定为 $D(v, 0.5)$ 。

[0029] 在一个实施方案中,该分散相中的农用化学活性成分(a. i.)是水溶性的、水可分散的或者水敏感的。

[0030] 在一个实施方案中,该农用化学活性成分是一种固体并且分布在该分散固相内,或者是一种液体并且分布在该分散固相内。

[0031] 在另一个实施方案中,用于在本发明的液体农用化学组合物中使用的分散体浓缩物是利用固化剂、单体、低聚物、预聚合物或其共混物(当在环境条件下与这些固化剂组合时它们显示出一种慢固化或者聚合反应)形成的那些。特别适当的是这样的固化剂、单体、低聚物、预聚合物或其共混物,它们在与该固化剂混合之后,在环境条件下至少 15 分钟的时间期内不显示出显著的粘度增加,更优选是 30 分钟,最优选是 1 小时。

[0032] 依照本发明的一个实施方案,可聚合的热固性树脂被理解为包括所有的可以被不可逆地聚合或者固化从而形成一种在低于热分解点的升高的温度下不会熔融或者变形的聚合物基质的分子。通过化学固化剂的添加或者通过适当的辐射以产生自由基或者离子,例如利用可见的、UV、微波或其他电磁辐射或者电子束辐照,该聚合反应可以被热启动。实例包括酚醛塑料、尿素塑料、三聚氰胺、环氧、多元酯、硅酮、橡胶、聚异氰酸酯、聚胺以及聚氨酯。此外,可以使用生物塑料或者生物可降解的热固性树脂,包括环氧或者衍生自天然材料如植物油、大豆或者木材以及类似物的聚酯树脂。

[0033] 依照本发明的另一个实施方案,可聚合的热塑树脂被理解为包括所有的可以被聚合或者固化从而形成一种在低于热分解点的升高的温度下可以熔融或者变形的聚合物基质的分子。通过化学固化剂的添加或者通过适当的辐射以产生自由基或者离子,例如利用可见的、UV、微波或其他电磁辐射或者电子束辐照,该聚合反应可以被热启动。适当的烯键式不饱和单体的实例包括苯乙烯、乙酸乙烯酯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、在 US2008/0171658 中描述的那些以及类似物。用于可以由原位乳液聚合法制备的聚合物颗

粒的热塑性聚合物的实例包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚苯乙烯-共-丁二烯、聚苯乙烯-共-丙烯腈、聚丙烯酸酯、多烷基丙烯酸酯、多烷基乙酸酯、聚丙烯腈或者它们的共聚物。

[0034] 适用于在本发明中使用的可聚合树脂还可以被选择为是充分地疏水的,这样使得当该浓缩物被稀释在水中从而形成一种喷雾水溶液时,该固化聚合物基质的颗粒保护分散在其中的水溶性的、水可分散的或者水敏感的农用化学活性成分持续一段时间周期地不暴露于水,该时间周期主要取决于该分散聚合物颗粒的大小。在一个实施方案中,水敏感的农用化学活性成分是均匀分布在该聚合物基质中或者以域的形式存在于该聚合物基质或者颗粒之内。本领域普通技术人员将在本发明的范围内容易地确定最优的颗粒大小,使其足以用于所希望的最终使用的应用。在一个实施方案中,该分散相的聚合物颗粒具有从 1 至 200 微米,更特别是从 1 至 100 微米并且最特别是从 2 至 80 微米的颗粒大小。

[0035] 在一个实施方案中,适当的可聚合树脂是实质上与在连续相中使用的非水性液体不混溶的那些。

[0036] 依照本发明的又一个实施方案,可凝固的热塑树脂被理解为包括所有这样的分子,这些分子可以被溶解在一种挥发性溶剂中使得该溶剂可以通过加热被蒸发从而产生一种在低于热分解点的升高的温度下可以熔融或者变形的聚合物基质。该挥发性溶剂被选择为与该连续相不混溶并且是充分挥发的从而可以通过加热至低于任何显著的分解发生的温度而将其从该组合物中方便地去除。实例包括如在上文描述的烯键式不饱和单体的聚合物,以及多种聚合物,比如乙酸纤维素、聚丙烯酸酯、聚己酸内酯与聚乳酸。还可以提及聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚乙基乙酸乙烯酯、乙酸纤维素、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚酰胺、聚对苯二甲酸亚烷基酯、聚碳酸酯、聚酯、聚苯醚、聚砜、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚氨酯、聚偏二氯乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯以及蜡类等。此外,生物塑料或者生物可降解的聚合物如热塑性淀粉、聚乳酸、多羟基链烷酸酯、聚己酸内酯、聚酰胺酯也适于用在聚合物颗粒制备中。挥发性溶剂的实例包括烷烃如己烷与庚烷,芳香族的溶剂如苯与甲苯以及卤代的溶剂如二氯甲烷与三氯甲烷。

[0037] 在本发明的背景下,胶质固体材料是其受关注的特性由它与其他材料的表面相互作用来确定的一种材料。胶质固体因此必要地是具有高的比表面积,典型地是 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上的那些。例如,胶质固体能够稳定不混溶液体的乳液,如描述在比如 W02008/030749 中的。当为此目的服务时,此类胶质固体可以称为皮克林胶体、胶质乳液稳定剂或者其他的等效术语。针对一种胶质固体是否可以稳定在此使用的乳液的功能测试是已知的。一种此类测试被描述于以下段落 114 中。并非所有的胶质固体都能够稳定任何给定的成对的不混溶液体,并且本领域的普通技术人员可以使用这样的一种功能测试来对一种适当的胶质进行鉴别。

[0038] 如以上所指出,农用化学活性成分从该分散固相的释放率可以通过在该分散相中可任选地结合无孔微粒矿物质来进一步控制。在一些环境下,在该分散相内用作扩散屏障的同一无孔微粒矿物质也可以用作胶质乳液稳定剂。在这种情况下,如下所述的,必须将该微粒矿物质在制备过程中的两个单独的点进行添加—首先添加至该分散相浓缩物中从而与该分散相的颗粒结合,并且其次添加至该非水性连续相中从而稳定该乳液。

[0039] 在另一个实施方案中,适于在该连续相 a) 中使用的非水性液体对于分布在该分

散固相 b) 中的农用化学活性成分的亲和力是使得实质上所有的农用化学活性成分保留在该分散固相中并且实质上无一迁移至该连续相中。通过下面的用于确定一种化合物(在这个实例中是该分散相中的农用化学活性成分)在该连续相以及该分散固相之间的分配系数的任何标准试验方法,本领域的普通技术人员将能够容易地确定一种具体的非水性液体是否满足针对特定的受疑农用化学活性成分的指标。因此,该分散固相 b) 与该连续相 a) 是不混溶的。

[0040] 适于在该连续相 a) 中使用的与水不混溶的非水性液体的实例包括:石油馏出物、植物油、硅油、甲基化的植物油、精制的石蜡烃(如 ISOPARV, 例如)、矿物油、烷基酰胺、烷基乳酸酯、烷基乙酸酯或者其他的具有 3 或更高的 log P 的液体和溶剂,及其混合物。在一个实施方案中,用在该连续相 a) 中的与水不混溶的非水性液体具有大约 4 或者更高的 log P。

[0041] 在另一个实施方案中,适于用在该连续相 a) 中的非水性液体是实质上水混溶性的。在本发明的背景下,术语“实质上水混溶性的”意思是一种非水性液体,当该非水性液体在水中以高达至少 50wt% 的浓度存在时,形成一种单一相。

[0042] 在另一个实施方案中,适于用在该连续相 a) 中的非水性液体是实质上与水不混溶的。在本发明的背景下,术语“实质上与水不混溶的”意思是一种非水性液体,当该非水性液体与水以低于 10wt% 的浓度混合时,形成两相。

[0043] 适于用在该连续相 a) 中的实质上水混溶性的非水性液体包括,例如,碳酸丙烯酯,如 **JEFFSOL**[®] AG-1555 (Huntsman 公司);一种选自乙烯乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇、二缩三丙二醇、丁二醇、己二醇以及具有高达大约 800 的分子量的聚乙二醇的水混溶性二醇;一种乙酰化二醇,如,双(丙二醇)甲醚乙酸酯或者丙二醇二乙酯;磷酸三乙酯;乳酸乙酯; γ -丁内酯;一种水混溶性的醇,如丙醇或者四氢糠醇;N-甲基吡咯烷酮;二甲基乳酸胺;及其混合物。在一个实施方案中,用在该连续相 a) 中的非水性的、实质上水混溶性的液体是一种溶剂,该溶剂用于至少一种可任选的农用化学活性成分。

[0044] 在另一个实施方案中,用在该连续相 a) 中的非水性的、实质上水混溶性的液体与水以所有的比例充分互溶。在另一个实施方案中,用在该连续相 a) 中的非水性的、实质上水混溶性的液体是一种蜡质固体,比如,具有大约 1000 以上的分子量的聚乙二醇,并且在升高的温度下通过形成该组合物来维持液体状态。

[0045] 在本发明的一个实施方案中,该分散固相 b) 包括一种固化树脂,该固化树脂具有充分的疏水性使得当该浓缩物用水稀释被乳化时,此固化树脂聚合物基质的颗粒继续保护该分布于其中的水溶性的、水可分散的或者水敏感的农用化学品在稀释的水性喷雾配制品中不暴露于水持续一段时间,该时间很好地处于针对有待用于农业喷雾施用的稀释的可接受范围之内。例如,在一个实施方案中,在一个经搅拌的喷雾桶中,可以保护大部分量的水溶性的、水可分散的或者水敏感的农用化学品不暴露于水持续超过大约 1 小时。

[0046] 在一个实施方案中,当该浓缩物被稀释于水中时,该农用化学品的一些缓慢地扩散出这些聚合物颗粒。例如,通过改变该浓缩物中的分散聚合物颗粒的大小,该聚合物中的活性成分的浓度,该喷雾桶分散体的 pH,在这些聚合物颗粒中可任选地包含无孔微粒矿物质(作为扩散屏障),以及改变热塑性聚合物或包括单体、低聚物、预聚合物的可聚合树脂和/或用于形成这些聚合物颗粒的固化剂的数量与性质,可以调整农用化学品从该喷雾桶中的乳化的聚合物颗粒的释放率。

[0047] 在此方面,该分散相还可以包括一种或多种非可交联的可移动化学品,使得这一化学品从该分散相的萃取以一种方式给予其多孔,该方式容许该化学试剂从该分散相中扩散出。该可移动化学品可以进行选择以在该配制品浓缩物内快速扩散,这样使得该聚合物基质被赋予如此多孔以致暴露于水时该农用化学品快速释放。可替代地,该可移动化学品可以被选择为在该非水性连续相中具有有限的溶解度,这样使得在该配制品被稀释于水中或者施用到它的目标场所之后,该可移动化学品缓慢地扩散出该聚合物基质,如此该农用化学品实质上只是在该目标场所释放。实例包括表面活性剂、溶剂、低聚物、聚合物、共聚物、酸、碱、实质上水溶性的化合物或者实质上水不溶性的化合物。在一个具体的实施方案中,对该可移动化学品进行选择使得它在特定的非水性连续相中具有有限的溶解度,然而当稀释于水中或者施用到目标部位时,该溶解度比在该分散体浓缩物内更高,这样使得该可移动化学品溶解在该聚合物基质外,赋予其多孔并且容许该活性成分被释放出。

[0048] 在另一个实施方案中,通过生成一种具有过量氨基的聚合物基质可以实现该农用化学品活性的 pH 敏感性释放。在稀释时,这些氨基与水化合,但是在较低的 pH 下水合作用的速率和程度增大。在喷雾桶中稀释时的 pH 可以通过在该分散相内包含碱组分进行控制,但是施用之后,该 pH 最终变为中性的并且提高了释放率。可替代地,用过量的酸基团或者其他除胺外的碱产生聚合物基质。可以通过选择具有变化的对应 pKa 或者 pKb 值的酸或碱基团来进一步调整 pH 敏感性的性质。

[0049] 在另一个实施方案中,该活性成分从该分散相中释放的释放谱可以通过结合包含亲水基的可交联单体进行修饰,这样使得当稀释于水中时,该聚合物基质颗粒与水化合并且伸展使该基质变得更加可渗透。在一个具体实施方案中,该可交联单体是丙三醇二缩水甘油醚环氧树脂。

[0050] 该分散相中的非可交联的可移动化学品可任选地被选择为还在用于制备本发明的液体农用化学组合物的液体分散体浓缩物之内作为表面活性剂或者分散剂。如果以此方式进行选择,该可移动化学品将吸附至存在于该分散体浓缩物中的颗粒的表面并且由此稳定这些颗粒的分散体。此行为将以如下方式中的至少一个可观察到:当用显微镜进行观察时,这些颗粒将单体地而不是作为团聚体分布在该分散体浓缩物内,当加入该可移动化学品时,该分散体浓缩物的粘度将下降,或者当制备该液体农用化学组合物时,这些颗粒将具有更强的保持在该分散相内而不是损失在该连续相中的倾向。对于此目的有用的合适的可移动化学品的实例包括 α -烯烃与 N-乙基吡咯烷酮的共聚物,例如,烷基化的乙烯吡咯烷酮共聚物如 Agrimers (例如, **AgriMer**[®] AL-22, 基于 1-乙基十六烷基-2-吡咯烷酮)(国际特品(ISP)公司)(International Specialty Products(ISP) Corporation), 或者 α -烯烃与乙烯乙二醇的共聚物,例如,禾大公司(Croda Corp)的 Atlox4914, 或者有机硅表面活性剂,比如 Silwet L-77(迈图高新材料集团)(Momentive Performance Chemicals)。

[0051] 在一个实施方案中,本发明的非水性液体分散体浓缩物组合物包括一种聚合物颗粒的混合物,这些颗粒每个包含一种或多于一种的化学试剂(比如,一种农用化学活性成分)。这个或者这些化学试剂中的每一被包含在相同的或者不同的分散相聚合物颗粒内,并且每一对应的分散相颗粒可任选地包含一种如在上文所述的不同的可移动化学品和/或聚合物基质,这样使得每一化学试剂或者试剂混合物具有不同的释放谱。可任选地,每一对应的固体分散相可以具有不同的颗粒大小。

[0052] 在一个实施方案中,本发明的非水性液体分散体浓缩物组合物包括一种处于精细分散形式的固相,悬浮的、固化的、可聚合树脂聚合物颗粒,在这些颗粒的外表面包含一种胶质固体材料并且这些颗粒包含至少一种农用化学活性成分,其中这些聚合物颗粒的平均粒径一般小于 200 微米,频繁是小于 100 微米,例如,在从 1 至 200 的范围内,特别地在从 1 至 100 的范围内并且尤其是在从 2 至 80 微米的范围内。

[0053] 术语“农用化学活性成分”是指化学或者生物学组合物,比如在此描述的那些,它们在杀害、预防或者控制所不希望的有害生物的生长方面有效,比如,植物、昆虫、小鼠、微生物、藻类、真菌、细菌以及类似物(如杀虫活性成分)。该术语还可以应用于充当辅助剂从而促进其他活性化合物的吸收以及递送的那些化合物。该术语还可以应用于以所希望的式样控制植物的生长的那些化合物(例如,植物生长调节剂),模拟在植物物种中发现的自然系统激活的耐受性响应的化合物(例如,植物活化剂)或者降低对除草剂的植物毒性响应的化合物(例如,安全剂)。如果存在不止一种,这些农用化学活性成分独立地以一种量存在,当如果必要该组合物被稀释在合适体积的液体载体(例如,水中)中并且施用至预期目标(例如植物的叶子或其场所)时,该量是生物学上有效的。

[0054] 水敏感的农用化学活性成分有以下那些,它们在环境温度下为液体或者固体并且在暴露于水时经受水介导的降解,如水解、氧化、脱卤作用、键裂、贝克曼重排以及其他形式的降解。这些材料共享共同的特征:将它们悬浮或者溶解于水中并且获得显示出长期稳定性的配制品在有的时候是不可行的。

[0055] 在此使用的,术语“降解”指由于与水接触造成的活性成分的损失,即,水溶性的、水可分散的或者水敏感的农用化学品。可以简单地通过测量在与水接触之前以及之后存在的活性成分的量来确定降解。

[0056] 依照本发明,适用于分布在该分散固相 b) 内的水溶性的、水可分散的或者水敏感的农用活性成分的实例包括,但不局限于:

[0057] 氧代苯氧基酸酯,如炔草酯、唑啉草酯;

[0058] 环己二酮肟除草剂,如烯草酮;

[0059] 磺酰脲,如四唑嘧磺隆、苄嘧磺隆、氯嘧磺隆、氯磺隆、醚磺隆、环丙嘧磺隆、胺苯磺隆、乙氧嘧磺隆、啶嘧磺隆、氟嘧啶磺隆、氯吡嘧磺隆、唑吡嘧磺隆、碘磺隆、甲磺胺磺隆、甲磺隆、烟嘧磺隆、氟嘧磺隆、氟丙磺隆、吡嘧黄隆、砒嘧磺隆、嘧磺隆、磺酰磺隆、噻吩磺隆、醚苯磺隆、苯磺隆、氟胺磺隆、三氟啶磺隆以及三氟甲磺隆;

[0060] HPPD- 抑制性除草剂,如甲基磺草酮;

[0061] (5- 氯 -8- 唑啉氧基) 乙酸除草剂安全剂,如解毒啞;

[0062] 新烟碱杀虫剂,如噻虫嗪

[0063] 依照本发明,适于用在该连续相 a) 或者该分散的固相 b) 内的农用化学活性成分的其他实例包括,但不局限于:杀真菌剂,如嘧菌酯、百菌清、嘧菌环胺、苯醚甲环唑、咯菌腈、双炔酰菌胺、啶氧菌酯、丙环唑、唑菌胺酯、戊唑醇、噻苯达唑以及肟菌酯;除草剂,如乙草胺、甲草胺、莠灭净、莎稗磷、莠去津、唑啶草酮、氟草胺、呋草黄、地散磷、双苯嘧草酮、吡草酮、二环吡草酮、二环吡草酮、溴酚肟、溴草腈、丁草胺、氟丙嘧草酯、抑草磷、仲丁灵、丁草特、唑草胺、卡草胺、杀草敏、氯普芬、敌草索、草克乐、吡啶酮草酯、环庚草醚、异噁草酮、稗草胺、氯酯磺草胺、氰草津、环草特、敌菜安、敌草净、敌草腈、吡氟酰草胺、哌草丹、二甲草

胺、异戊乙净、二甲吩草胺、精二甲吩草胺、氨基乙氟灵、特乐酚、草乃敌、氟硫草定、EPTC、戊草丹、乙丁烯氟灵、乙氧呋草黄、乙氧苯草胺、恶唑禾草灵、精恶唑禾草灵、四唑酰草胺、麦草伏甲酯、高效麦草氟异丙酯、异丙吡草酯、氯乙氟灵、氟噻草胺、氟烯草酸、丙炔氟草胺、氟咯草酮、胺草唑、茚丁酯、氟啶草酮、呋草酮、氟噻甲草酯、茚草酮、异恶草胺、异恶唑草酮、环草定、利谷隆、苯噻酰草胺、甲基磺草酮、苯嗪草酮、吡唑草胺、甲基苯噻隆、甲基杀草隆、吡喃隆、异丙甲草胺、磺草唑胺、甲氧隆、嗪草酮、禾草敌、萘丙胺、草萘胺、草不隆、达草灭、坪草丹、氨磺灵、炔恶草酮、恶草酮、乙氧氟草醚、克草敌、二甲戊乐灵、甲氯酰草胺、烯草胺、环戊恶草酮、甜菜宁、唑啉草酯、哌草磷、丙草胺、氨基丙氟灵、氟唑草胺、扑灭通、扑草净、毒草胺、敌稗、扑灭津、苯胺灵、异丙草胺、戊炔草胺、苜草丹、吡草醚、pyrazogyl、苜草唑(pyrazolynate)、苜草唑(pyrazoxyfen)、稗草丹、哒草特、噻草醚、二氯喹啉酸、环草隆、西玛津、西草净、精异丙甲草胺、磺草酮、甲磺草胺、牧草胺、丁噻隆、特草定、甲氧去草净、特丁津、去草净、甲氧噻草胺、噻草定、噻二唑草胺、禾草丹、仲草丹、野麦畏、草达津、氟乐灵、以及灭草猛；除草剂安全剂，如解草嗪、二氯丙烯胺、解草唑、解草啶、解草安、胍草安、解草恶唑、双苯恶唑酸、吡唑解草酸；碱金属、碱土金属、硫鎓或者吡唑解草酸的铵基阳离子；吡唑解草酯以及解草腈；杀虫剂，如阿巴美丁、噻虫胺、甲氧基阿维菌素苯甲酸盐、 γ -三氯氟氰菊酯、吡虫啉、三氯氟氰菊酯及其对映异构体，如 λ -三氯氟氰菊酯、七氟菊酯、氯菊酯、苜呋菊酯以及噻虫嗪；杀线虫剂，如苯线磷以及涕灭威。

[0064] 此外，挥发性的农用化学活性成分如在环境温度下具有至少 1Pa 的蒸汽压的那些也合适地被容留在该分散相 b) 中。此类活性成分的实例包括挥发性的杀线虫剂，如甲基溴、甲基碘、氯化苦以及 1,3-二氯丙烯。

[0065] 在一个实施方案中，在该连续相中的活性成分可以处于溶液、乳液、微乳液、微胶囊或者颗粒或者精细颗粒的状态。在本发明的背景中，精细颗粒是实质上小于该分散相中的固体聚合物颗粒的体积的一种颗粒，这样使得多个(至少 10 个)活性成分颗粒处在该分散相的每个颗粒内，而非精细颗粒是仅轻微地小于该分散相中的固体聚合物颗粒的体积的一种颗粒，这样使得每个聚合物颗粒仅包含少许活性成分颗粒。

[0066] 本发明的另外的方面包括一种方法，该方法通过用一种适当的液体载体，如水或者液体肥料稀释一种量的浓缩组合物，并且施用到该植物、树木、动物或所希望的场所，来预防或者对抗有害生物侵染植物物种以及调节植物的生长。本发明的配制品还可以在喷雾应用设备中在一种连续流装置中与水组合，这样使得不需要用于该稀释产品的贮藏桶。

[0067] 可以将该非水性液体分散体浓缩物组合物方便地储存在一种容器中，施用之前将它们从该容器中倾倒入或者抽出，或者向其中加入一种液体载体。

[0068] 本发明的非水性液体分散体浓缩组合物的优点包括：在室温下，用于延长的周期的存贮稳定性，例如 6 个月或者更长；可以将多种不同物理状态的农用化学品的方便地组合在互相兼容的固体颗粒的分散体中；农用化学品的释放谱可以是灵活的并且独立地受控；由于用水、或者其他的液体载体制作稀释液用于施用混合物的制备，所以对于用户来说简单操作变成可能；水敏感的活性成分的降解得到降低；在贮存期间或者稀释时悬浮液的沉降得到减少；可以容易地仅用少量的搅拌来重悬浮或者再分散这些组合物并且当用肥料溶液制作稀释液用于施用混合物的制备时，这些组合物不易发生聚并。

[0069] 本发明的组合物的施用率将取决于多种因素，包括，例如，选择使用的活性成分，

有待控制的有害生物或者其生长有待被抑制的植物以及选择使用的配制品的特性,以及将该化合物施用至叶子、土壤,用于根部吸收还是通过化学灌溉。然而,作为一般性的指导,每公顷从 1 至 2000g 活性成分的施用率是适当的,特别是每公顷从 2 至 500g 活性成分。

[0070] 在一个实施方案中,用于用在本发明的组合物中的农用化学活性成分的适当的比率与当前包含此类活性物的产品的标签上给出的现有比率是类似的。例如,Quadris[®]商标的嘧菌酯能以从 112g 至 224g a. i. / 公顷的比率施用,并且 Quilt[™] 商标的嘧菌酯(75g/L) / 丙环唑(125g/L) 的预混合料能以从 0.75 至 1.5L/ha 的比率施用。

[0071] 在本发明的一个实施方案中,可以存在另外的组分以控制用于在使用前稀释该组合物的水的 pH 值。

[0072] 如果存在一种固体农用化学活性物质,在分散于将形成聚合物基质颗粒的可聚合树脂(单体、低聚物和 / 或预聚合物,等)内之前,可以将该固体活性成分碾磨至所希望的颗粒大小。根据需要,可以使用一种空气磨或者其他的适当的设备在一种干燥状态下将这些固体碾磨至所希望的颗粒大小。该颗粒大小可以是大约 0.2 至大约 20 微米的平均颗粒大小,适当是大约 0.2 至大约 15 微米,更适当是大约 0.2 至大约 10 微米。

[0073] 如在此使用的,术语“农用化学上的有效量”意思是不利地控制或者改变目标有害生物或者调节植物生长(PGR)的农用化学上的活性化合物的量。例如,在除草剂的情况下,一种“除草有效量”是足够用于控制或者改变植物生长的除草剂量。控制或者改变的效果包括所有自然发展的偏离,例如,杀害、延迟、叶灼伤、白化病、矮化病以及类似的。术语植物指的是植物的所有有形部分,包括种子、幼苗、幼株、根、块茎、茎、秆、叶和果实。在杀真菌剂的情况下,术语“杀真菌剂”应当意思是一种杀害或者大大地抑制真菌的生长、增殖、分裂、繁殖或传播的物质。如在此使用的,与该杀真菌化合物相关的术语“杀真菌有效量”或者“控制或减少真菌的有效量”是将杀害或者大大地抑制显著数量的真菌的生长、增殖、分裂、繁殖或传播的量。如在此使用的,术语“杀虫剂”、“杀线虫剂”或者“杀螨剂”应当意思是一种分别地杀害或者大大地抑制昆虫、线虫或者螨虫的生长、增殖、繁殖或传播的物质。杀虫剂、杀线虫剂或者杀螨剂的“有效量”是杀害或者大大地抑制显著数量的昆虫、线虫或者螨虫的生长、增殖、繁殖或传播的量。

[0074] 一方面,如在此使用的,“调节(植物)生长”、“植物生长调节剂”、“PGR”、“进行调节” (“regulating”) 或者“调节” (“regulation”) 包括下列的植物响应;抑制细胞伸长,例如茎高度以及节间距的降低,茎壁的强化,因此增加抗倒伏耐受性;观赏植物的紧密生长用于改进品质的植物的经济生产;促进更好的结实;增加子房数目,着眼于增加产量;促进能使果实脱离的组织形成的老化;用于邮购业务的苗圃以及观赏灌木以及树木在秋季的落叶;为了规划收获,通过减少收获至一至两采集物(pickings) 并且中断有害昆虫的食物链来加速成熟。

[0075] 在另一方面,“调节(植物)生长”、“植物生长调节剂”、“PGR”、“进行调节” (“regulating”) 或者“调节” (“regulation”) 还包含根据本发明所定义的组合物用于增加产量和 / 或改进农业植物的活力的用途。根据本发明的一个实施方案,将本发明的组合物用于改进农业植物的对胁迫因素如,真菌、细菌、病毒和 / 或昆虫,以及胁迫因素如,热胁迫、营养胁迫、冷胁迫、干旱胁迫、UV 胁迫和 / 或盐胁迫的耐受力。

[0076] 对于本领域的普通技术人员而言,选择用以提供用于本发明的杀虫活性所希望的

水平的相对施用率是惯例的。施用率将取决于这些因素,如有害生物压力的水平、植物条件、天气以及生长条件连同这些农用化学活性成分的活性以及任何可应用标记比率限制。

[0077] 本发明还涉及一种液体农用化学组合物,该组合物包括

[0078] a) 一种连续的非水性液相,可任选地包括至少一种农用化学活性成分(例如,处于一种选自溶液或者分散体的状态,如,乳液、微乳液或者微囊剂或精细颗粒的悬浮液);以及

[0079] b) 至少一种分散固相,该分散固相包括由一种可固化或者可聚合的树脂或者一种可凝固的热塑性聚合物制备的聚合物颗粒,其中这些颗粒的外表面包括一种胶质固体材料并且其中这些颗粒具有至少一种农用化学活性成分分布在其中。

[0080] 本发明的另外的方面涉及一种用于在一个场所对抗有害生物或者调节植物生长的、稀释的水性喷雾组合物,该组合物包括

[0081] a) 一种连续的水相,该水相包括以一种量的合适的液体载体,比如水或者液体肥料,该量足以获得每一这些活性成分在该喷雾组合物中的所希望的终浓度;

[0082] b) 至少一种分散固相,该固相包括由一种可固化或者可聚合的树脂或者一种可凝固的热塑性聚合物制备的聚合物颗粒,其中这些颗粒的外表面包括一种胶质固体材料并且其中这些颗粒具有至少一种农用化学活性成分分布在其中;以及

[0083] c) 可任选地,至少一种被分散、溶解、悬浮、微乳化或者乳化在该液体载体中的农用化学活性成分。

[0084] 在另一个实施方案中,本发明涉及一种用于超低容量(ULV)施用的、稀释的杀虫的和/或PGR组合物,该组合物包括

[0085] a) 一种连续相,该连续相包含具有55°C以上的闪点的、以一种量的载体溶剂,该量足以获得每一这些活性成分在该ULV组合物中的所希望的终浓度;

[0086] b) 至少一种分散固相,该固相包括由一种可固化的或者可聚合的树脂或者一种可凝固的热塑材料制备的聚合物颗粒,其中这些颗粒的外表面包括一种胶质固体材料并且其中这些颗粒具有至少一种农用化学活性成分分布在其中。

[0087] 本发明还涉及一种用于在有用植物的作物中对抗或者预防有害生物或者调节此类作物的生长的方法,所述方法包括:

[0088] 1) 用一种浓缩物组合物对所希望的区域,如植物、植物部分或其场所进行处理,该组合物包括:

[0089] a) 一种连续的非水性液相,可任选地包括至少一种农用化学活性成分(处于一种选自溶液或者分散体的状态,如,乳液、微乳液或者微囊剂或精细颗粒的悬浮液);

[0090] b) 至少一种分散固相,该固相包括由一种可固化的或者可聚合的树脂或者一种可凝固的热塑材料制备的聚合物颗粒,其中这些颗粒的外表面包括一种胶质固体材料并且其中这些颗粒具有至少一种农用化学活性成分分布在其中;或者

[0091] 2) 如果有必要,以一种足以获得每一这些农用化学活性成分所希望的终浓度的量值,将该浓缩物组合物稀释在一种适当的载体中,如水、液体肥料或者具有55°C以上的闪点的载体溶剂;并且然后用该稀释的喷雾或者ULV组合物对所希望的区域,如植物、植物部分或其场所进行处理。

[0092] 术语植物指的是植物的所有有形部分,包括种子、幼苗、幼株、根、块茎、茎、花、秆、叶和果实。术语场所指的是植物正在生长或预期将要生长的地方。

[0093] 根据本发明的组合物适当于在农业中常规使用的所有的施用方法,例如,出苗前施用、出苗后施用、收获后以及拌种。根据本发明的组合物适当于苗前或者苗后施用于作物区域。

[0094] 根据本发明的组合物尤其适用于对抗和 / 或者预防有用植物的作物中的有害生物或者调节此类作物的生长。优选的有用植物的作物包括芸苔,谷类如大麦、燕麦、黑麦以及小麦,棉花,玉米,大豆,甜菜,水果,浆果,坚果,蔬菜,花卉,树木,灌木和草皮。可以将在本发明的组合物中使用的组分在不同的浓度,以多种本领域的普通技术人员已知的方法施用。这些组合物的施用比率将取决于有待控制的具体的有害生物类型、所需要的控制程度以及施用的时机和方法。

[0095] 作物应被理解为还包括已经通过常规的育种或通过基因工程的方法被赋予对除草剂或多种类别的除草剂(例如 ALS-、GS-、EPSPS-、PPO-、ACC 酶以及 HPPD- 抑制剂)耐受性的那些作物。通过常规的育种方法已经赋予其对咪唑啉酮(例如,甲氧咪草烟)的抗药性的作物的例子是**Clearfield®**夏季油菜(卡罗拉)。由于常规育种方法或遗传工程方法而被赋予了对多种除草剂的耐受性的作物的实例包括草甘膦和草丁膦抗性玉米品种,这些玉米品种在**RoundupReady®**和**LibertyLink®**商品名下是可商购的。

[0096] 作物还应理解为是已经通过遗传工程方法被赋予对有害昆虫的抗性的那些,例如 Bt 玉米(抗欧洲玉米螟) Bt 棉花(抗棉花棉铃象甲)以及还有 Bt 马铃薯(抗科罗拉多甲虫)。Bt 玉米的实例是**NK®**的 Bt176 玉米杂合体(先正达种子子公司(Syngenta Seeds))。该 Bt 毒素是一种由苏芸金芽胞杆菌土壤细菌自然形成的蛋白质。毒素或能合成此类毒素的转基因植物的实例描述在例如 EP-A-451878、EP-A-374753、W093/07278、W095/34656、W003/052073 以及 EP-A-427529 中。包含有一种或多种编码杀虫剂抗性和表达一种或多种毒素的基因的转基因植物的例子是**KnockOut®**(玉米)、**Yield Gard®**(玉米)、**NuCOTIN33B®**(棉花)、**Bollgard®**(棉花)、**NewLeaf®**(马铃薯)、**NatureGard®**和**Protexcta®**。其植物作物或种子均可以是抗除草剂的并且同时是抗昆虫摄食(“叠加的”转基因结果)。例如,种子可以具有表达杀昆虫的 Cry3 蛋白的能力同时是耐草甘膦的。

[0097] 作物还应理解为包括通过常规的育种或基因工程的方法获得并且包括所谓的输出型(output)性状(例如改进的存储能力、更高的营养价值以及改进的香味)。

[0098] 其他有用的植物包括草皮草,例如,在高尔夫球场、草地、公园以及路旁的或者商业化种植用于草皮的,以及观赏植物,如花卉或者灌木。

[0099] 作物区域是栽培植物已经在其上生长或者那些栽培植物的种子已经被播种于其中的土地区域,以及预期生长那些栽培植物的土地区域。

[0100] 其他的活性成分,如除草剂、植物生长调节剂、杀藻剂、杀真菌剂、杀细菌剂、杀病毒剂、杀虫剂、杀螨剂、杀线虫剂或者杀软体动物剂可以在本发明的配制品中可以存在或者可以加入作为这些配制品的桶混伴侣。

[0101] 本发明的组合物可以进一步包括其他的惰性添加剂。此类添加剂包括增稠剂、流动增强剂、分散剂、乳化剂、湿润剂、消泡剂、杀生物剂、润滑剂、填充剂、漂流控制剂、沉积作用增强剂、辅助剂、蒸发阻滞剂、冷冻保护剂、昆虫引诱气味剂、UV 保护剂、香料,以及类似的添加剂。该增稠剂可以是一种可溶的或者能够在水中膨胀的化合物,如,例如,黄原胶多糖类(例如,阴离子的杂多糖,如**RHODOPOL®** 23 (黄原胶(Xanthan Gum) (Rhodia 公

司,克林伯利,新泽西州)(Rhodia, Cranbury, NJ))、藻酸盐、瓜耳胶或者纤维素;合成高分子,如,基于改性纤维素的聚合物、聚羧酸酯、膨润土、蒙脱石、锂蒙脱石或者凹凸棒土。该冷冻保护剂可以是,例如,乙烯乙二醇,丙二醇,丙三醇,二甘醇,蔗糖,溶于水的盐类如氯化钠,山梨醇,三甘醇,四乙二醇,脲,或其混合物。代表性的消泡剂是聚二烷基硅氧烷,尤其是聚二甲基硅氧烷、氟脂肪族酯类或者全氟烷基膦酸(perfluoroalkylphosphonic/perfluoroalkylphosphonic acids)或其盐以及它们的混合物。适当的消泡剂是聚二甲基硅氧烷,如 Dow **Corning**®消泡剂 A、消泡剂 B 或者消泡剂 MSA。代表性的杀生物剂包括 1,2- 苯并异噻唑啉 -3- 酮,可获得自 **PROXEL**® GXL (奥麒化工(ArchChemicals))。

[0102] 本发明的这些组合物能与肥料混合并且仍保持它们的稳定性。

[0103] 本发明的这些组合物可以被用在常规的农业方法中。例如,可以将本发明的组合物与水 and / 或肥料混合,并且能以任何工具将其在出苗前和 / 或出苗后施用至所希望的场所,如飞机喷雾桶、灌溉设备、直接注入喷雾设备、背囊喷雾桶、家畜浸渍槽、在地面喷雾中使用的农场设备(例如,喷管式喷雾器、手动喷雾器),以及类似工具。所希望的场所可以是土壤、植物以及类似的场所。

[0104] 在本发明的范围之内,有四种不同的产生包含化学试剂的分散相聚合物颗粒的方法,以一种其中这些化学试剂是农业上的活性成分的方式对它们进行描述。每种方法产生一种分散相,该分散相包括一种具有至少一种农业上的活性成分分布在其中的固体聚合物基质;一种在其表面上的胶质固体材料;可任选地包括一种非可交联的可移动化学品,这样使得这一化学品从该分散相的萃取以一种方式给予其多孔,该方式容许这个或这些农用化学活性成分从该分散相中扩散出;可任选地包括一种具有亲水基团的聚合物基质,这些亲水基团暴露于水时与水化合并且以一种方式使该基质可渗透,该方式容许这个或这些农用化学活性成分从该分散相中扩散出;并且可任选地包括一种无孔矿物质,该矿物质给予该分散相针对这个或这些农用化学活性成分的更高的不可渗透性。

[0105] 第一种方法包括以下步骤:

[0106] a. 通过将至少一种农用化学活性成分溶解或者悬浮于一种包含至少一种适当的可交联树脂(包括单体、低聚物、预聚合物或其共混物)的非水性可固化的液体混合物中来制备一种分散体浓缩物,可任选地其中该树脂包含亲水基团,可任选的一种适当的固化剂、催化剂或者引发剂,以及一种或多种可任选的选自用作扩散屏障的无孔微粒矿物质和 / 或非可交联的可移动化学品的组分;

[0107] b. 将所述分散体浓缩物在一种非水性液体中乳化为大小为 1-200 微米的液滴,该液体还包含一种胶质固体用作(皮克林)乳液稳定剂,以及,可任选地,某些能够扩散入该分散的未固化的树脂液滴中的适当的固化剂、催化剂或者引发剂;并且

[0108] c. 完成可交联树脂混合物的交联或者固化,从而产生固化的热固性的或者热塑性的树脂聚合物颗粒。

[0109] 除该分散体浓缩物包含可聚合树脂代替可交联树脂作为非水性液体之外,第二种方法实质上 and 第一种方法相同。在步骤 c 中,代替固化反应,通过聚合反应形成这些分散相颗粒,这样使得所得的分散相包含热塑性聚合物颗粒而不是热固性聚合物颗粒。

[0110] 第三种方法包括以下步骤:

[0111] a. 将至少一种农用化学活性成分溶解或者悬浮于一种非水性的液体混合物中,该

非水性的液体混合物包含至少一种溶解在挥发性的第一非水性溶剂中的适当的可凝固聚合物,以及一种或多种可任选的选自用作扩散屏障的无孔微粒矿物质和 / 或非可交联的可移动化学品的组分;

[0112] b. 将所述溶液在一种第二非水性液体中乳化为平均大小为 1-200 微米的液滴,该液体还包含一种胶质固体用作(皮克林)乳液稳定剂;并且

[0113] c. 通过将该乳液加热至大约 30° C-120° C 的温度持续大约 0.1-10hr 来完成该挥发性的第一溶剂的蒸发,从而产生固体热塑性聚合物颗粒。

[0114] 第四种制备方法包括以下步骤:

[0115] a. 通过将至少一种农用化学活性成分溶解或者悬浮于一种非水性可固化液体混合物中来制备一种分散体浓缩物,该非水性可固化液体混合物包含至少一种适当的可凝固热塑性聚合物的熔融物,以及一种或多种可任选的选自用作扩散屏障的无孔微粒矿物质和 / 或非可交联的可移动化学品的组分;

[0116] b. 将所述分散体浓缩物在一种经加热的非水性液体中乳化为平均大小为 1-200 微米的液滴,该液体还包含一种胶质固体用作(皮克林)乳液稳定剂;并且

[0117] c. 将该乳液冷却,从而产生热塑性聚合物颗粒。

[0118] 在一个实施方案中,通过以下步骤制备该分散体浓缩物:

[0119] a. 将至少一种农用化学活性成分溶解或者悬浮于一种第一非水性液体混合物(预混合料)中,该第一非水性液体混合物包含至少一种适当的可固化的或者可聚合的树脂(包括单体、低聚物、预聚合物或其共混物)、可任选的一种适当的固化剂、催化剂或者引发剂,以及一种或多种可任选的选自无孔微粒矿物质(用作扩散屏障)和 / 或非可交联的可移动化学品的组分;

[0120] b. 将所述溶液或悬浮液在一种第二非水性液体中乳化为平均大小为 1-200 微米的液滴,该液体还包含一种胶质固体用作(皮克林)乳液稳定剂,以及,可任选地,某些能够扩散入该分散的未固化的或未聚合的树脂液滴中的适当的固化剂、催化剂或者引发剂;并且

[0121] c. 完成该树脂混合物的交联、固化或者聚合反应,从而产生固化的热固性的或者聚合的热塑性树脂聚合物颗粒,这些聚合物颗粒具有至少一种分布在其中的农业上的活性成分以及至少一种在它们的表面的胶质固体材料,并且固化之后,这些聚合物颗粒分散在该第二非水性液体中。

[0122] 在一个实施方案中,在形成皮克林乳液之后,通过经由该连续相加入固化剂来制备该分散体浓缩物,如此该分散相预混合料不能固化。可替代地,可以将一种第一非常缓慢反应的固化剂用于该分散体浓缩物中,并且然后可以将一种第二快速固化的固化剂、加速剂或者催化剂经由该连续相进行添加。在分散相被乳化之后,将这些第二试剂添加至该连续相中,因此它们必须被选择为在该连续相中是可混溶的。该快速固化的油-可混溶的固化剂包括二乙基氨基丙基胺、二甲基氨基丙基胺、ATCA(3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺)。对于额外灵活性,还可以采用固化剂的混合物。

[0123] 在一个实施方案中,通过将分散相的预混合料加入到连续相的预混合料中来制备该分散体浓缩物,其中:

[0124] 1) 通过用一种高剪切混合器混合以下物质来制备该分散相的预混合料:至少一

种农业上的活性成分,至少一种适当的可固化或者可聚合的树脂单体、低聚物、预聚物或其共混物,一种适当的固化剂,催化剂或者引发剂,一种可任选的非可交联的可移动化学品,以及一种可任选的用作扩散屏障的无孔微粒矿物质;

[0125] 2) 通过用一种低剪切混合器混合以下物质来制备该连续相的预混合料:一种具有用作乳液稳定剂的胶质固体的非水性液体。

[0126] 根据需要,为了使该分散相聚合,将所得到的该分散相的预混合料以及该连续相的预混合料的混合物在高剪切条件下搅拌持续适当的时间并且加热或者暴露于光或者其他电磁放射条件(UV,微波)中。

[0127] 在一个实施方案中,将该分散相的预混合料以及该连续相的预混合料的混合物在高剪切条件下搅拌 5-10 分钟并且加热至大约 30° C-120° C 的温度保持约 0.1-10hr 以完成固化反应。

[0128] 在一个实施方案中,通过以下步骤制备该分散体浓缩物:

[0129] a. 将至少一种农用化学活性成分溶解或者悬浮于一种第一非水性的液体混合物中,该非水性的液体混合物包含至少一种溶解在挥发性溶剂中的适当的聚合物,以及一种或多种可任选的选自无孔微粒矿物质(用作扩散屏障)和/或非可交联的可移动化学品的组分;

[0130] b. 将所述溶液在一种第二非水性液体中乳化为平均大小为 1-200 微米的液滴,该液体还包含一种胶质固体用作(皮克林)乳液稳定剂的;并且

[0131] c. 通过将该乳液加热至大约 30° C-120° C 的温度持续大约 0.1 至 10hr 来完成该挥发性的溶剂的蒸发,从而产生固体热塑性聚合物颗粒,这些聚合物颗粒具有至少一种农业上的活性成分分布在其中以及胶质固体在其表面,并且这些聚合物颗粒分散在该第二非水性液体中。如果有必要,将更多的液体添加至该连续相中以代替在该蒸发过程中的任何液体损失。

[0132] 用于在制备该分散固相的固体聚合物颗粒中使用的适当的可聚合树脂包括热固性树脂如环氧树脂,酚醛树脂、氨基塑料树脂以及聚酯树脂。

[0133] 其他的用于在制备该分散固相的固体聚合物颗粒中使用的、适当的可聚合树脂包括热塑性塑料树脂如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯以及丙烯酸酯。

[0134] 适当的热塑性聚合物包括上文描述的热塑树脂的聚合物,以及如乙纤维素、聚丙烯酸酯、聚己酸内酯与聚乳酸的聚合物。

[0135] 关于环氧树脂,所有常规的二-以及聚环氧化物单体、预聚合物或其共混物都是用于本发明的实践的适当的环氧树脂。在一个实施方案中,适当的环氧树脂是在环境温度下为液体的那些。这些二-以及聚环氧化物可以是脂肪族的、脂环族的或者芳香族的化合物。此类化合物的典型的实例是双酚 A、甘油或间苯二酚的二缩水甘油醚,脂肪族或脂环族的二元醇或多元醇的缩水甘油醚或 β -甲基缩水甘油醚,包括氢化的双酚 A、乙烯乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、二甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷或 1,4-二羟甲基环己烷或者 2,2-双(4-羟基环己基)丙烷的那些,二-以及多酚的缩水甘油醚,典型地是间苯二酚、4,4'-二羟基二苯甲烷、4,4'-二羟基二苯基-2,2-丙烷、酚类和甲醛酸性缩合物以及 1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷的缩水甘油醚,此外的实例是 N-缩水甘油基化合物,包括亚乙基脲、1,3-丙烯脲或 5-二甲基乙内酰脲或者 4,4'-亚甲

基-5, 5'-四甲基二乙内酰脲的二缩水甘油基化合物或者那些比如异氰尿酸三缩水甘油酯或者生物可降解的/生物衍生的环氧树脂(基于植物油)或者生物可降解的/生物衍生的环氧树脂(基于植物油)。

[0136] 此外的技术上重要的缩水甘油基化合物是羧酸,尤其是二-以及多元羧酸的缩水甘油酯。典型的实例是琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、四以及六氢化邻苯二甲酸、间苯二甲酸或者偏苯三酸的缩水甘油酯或者部分聚合的缩水甘油酯,如二聚脂肪酸。

[0137] 不同于缩水甘油基化合物的聚环氧化物的实例是乙烯基环己烯以及双环戊二烯、3-(3', 4'-环氧环己基)-8, 9-环氧-2, 4-二氧杂螺[5.5]十一烷的双环氧化物, 3, 4-环氧环己烷羧酸的3', 4'-环氧环己基甲基酯, 丁二烯双环氧化物或者异戊二烯双环氧化物, 环氧化的亚油酸衍生物或者环氧化的聚丁二烯。

[0138] 其他的适当的环氧树脂是二缩水甘油醚或者二羟酚或者2至4个碳原子的二羟脂肪醇的高级二缩水甘油醚, 优选是二缩水甘油醚或者2, 2-双(4-羟苯基)丙烷与双(4-羟苯基)甲烷的高级二缩水甘油醚或者这些环氧树脂的聚合物。

[0139] 用于本发明的实践的适当的环氧树脂固化剂可以是任何适当的环氧树脂固化剂, 典型地是选自伯胺与仲胺以及它们的加合物、氨脒、双氰胺、多元羧酸、多元羧酸的酸酐、聚胺、聚氨基酰胺、胺和聚环氧化物的聚加合物以及多元醇。

[0140] 多种胺化合物(单、二或者聚胺)可以被用作固化剂, 如脂肪族胺(二亚乙基三胺、聚氧丙烯三胺等), 脂环族的胺(异佛尔酮二胺、氨基乙哌嗪或者二氨基环己烷等), 或者芳族胺(二氨基二苯基甲烷、二甲苯二胺、苯二胺等)。伯胺与仲胺可以广泛地被用作固化剂, 而叔胺通常起催化剂的作用。

[0141] 尽管环氧固化剂典型地是胺, 存在其他的选择, 并且它们将给出额外的灵活性从而调节在胺的存在下可能不稳定的或者可溶的化学试剂, 或者容许取得更广泛范围的固化率。

[0142] 例如, 其他适当的固化剂是多元羧酸的酸酐, 典型地是邻苯二甲酸酐、纳迪克酸酐(nadic)、甲基纳迪克酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐以及此外地, 四氢邻苯二甲酸酐与六氢邻苯二甲酸酐。

[0143] 依照本发明, 在将该分散相固化进入一种固体聚合物基质的步骤之前, 无论聚合物基质的类型, 任何类型的皮克林胶质乳液稳定剂都可以被用于稳定乳液, 其中该分散相包含一种化学试剂, 如一种农用化学活性成分, 并且可任选地其中该分散相包含一种用于控制该基质的渗透性, 并且由此在施用控制该农用化学活性成分的释放率的方法。

[0144] 更确切地说, 固体, 如硅石与粘土已经在文献中被传授为用来在农用化学配制品中作为粘度改性剂, 以通过在整个连续相中形成一种网络或者凝胶, 由此增加低剪切粘度, 并且减缓小颗粒、表面活性剂微粒或者乳液液滴的运动, 从而抑制重力驱动的沉降或者膏状物分离。本发明的胶质固体改为被用作一种加工助剂, 通过吸附至该瞬时的液体-液体界面, 由此在固化液滴周围形成屏障使得接触或者毗邻的固化液滴不能够聚并(不论这些固化液滴是否已收集在沉积物或者膏层中), 从而在固化过程中稳定包含这些树脂单体的液滴。可以通过如下文所述的功能测试来区分两种不同的功能-流变学的改变或者乳液稳定化。该胶质固体在稳定固化聚合物液滴的乳液方面的效果取决于颗粒大小、颗粒形状、颗

粒浓度、颗粒可湿性以及颗粒之间的相互作用。这些胶质固体必须足够小,这样使得它们能够包被这些分散的固化的液体聚合物液滴的表面,并且如果包含此类颗粒的分散体浓缩物被稀释以使用,则这些固化的液体聚合物液滴必须充分地小,以具有抗所得的固体聚合物颗粒沉积的可接受的分散稳定性。这些最终的聚合物颗粒(并且因此,这些胶质固体)也将需要足够小,从而在目标场所提供一种可以接受地均匀的产品分布。该胶质固体还必须具有对形成分散相以及连续相的两种液体的充分的亲合力,这样使得它们能够吸附至该瞬时的液体-液体界面并且由此在固化过程中稳定该乳液。通过制备一种缺乏用作乳液稳定剂的胶质固体的对照配制品,可容易地评估针对皮克林型乳液稳定作用的可湿性特征,颗粒形状以及适合性。在此类案例中,这些固化的液体聚合物液滴聚并并且形成一种合并的团块代替精细固体聚合物颗粒的分散体。

[0145] 在一个实施方案中,如通过扫描电子显微镜检术所测量的,这些胶质固体具有数量-加权的中值颗粒大小直径,为 0.01-2.0 微米,特别是 0.5 微米或者更小,更特别是 0.1 微米或者更小。

[0146] 多种多样的固体材料可以被用作用以制备本发明的分散体的胶质稳定剂,包括碳黑、金属氧化物、金属氢氧化物、金属碳酸盐、金属硫酸盐、聚合物、硅石以及粘土。适当的胶质稳定剂不可溶于存在于浓缩物配制品中的任何液相。如果一种农用化学活性成分,在任何用于稀释该最终组合物的液体中以及在连续相以及(瞬时的)分散液相两者中具有适当的溶解度,即在室温下低于大约 100ppm,并且可以在适当的颗粒大小下制备,并且具有适合于如在上文所述的瞬时的液体-液体界面的可湿性,那么这种活性成分也可能被用作胶质稳定剂。微粒无机材料的实例是钙、镁、铝以及硅的至少一种的氧代化合物(或者此类材料的衍生物),如硅石、硅酸盐、大理石、粘土以及滑石。微粒无机材料可以是天然发生的或者在反应器中合成的。这些微粒无机材料可以是一种矿物,该矿物选自但不局限于,高岭土、膨润土、矾土、石灰石、铝土矿、石膏、碳酸镁、碳酸钙(研磨的或者析出的)、珍珠岩、白云石、硅藻土、碳钙镁石、菱镁矿、勃姆石、海泡石、坡缕石、云母、蛭石、伊利石、水滑石、锂蒙脱石、多水高岭石以及三水铝石。此外,适当的粘土(例如,硅铝酸盐)包括包含高岭土、蒙脱石或者伊利石类黏土矿物的那些。其他的具体实例是凹凸棒土、合成黏土以及海泡石。絮凝这些胶质的聚合物也可以改进皮克林乳液的稳定性。

[0147] 在一个实施方案中,无孔微粒无机材料也连同该农用化学活性成分一起分布在这些聚合物颗粒内,以用作可任选的扩散屏障。通过将此类材料连同该农业上的活性成分一起悬浮于该非水性的可固化液体混合物中来制备该扩散屏障,该非水性的可固化液体混合物用于制备用作分散相 b) 的热固性的或者热塑性的树脂聚合物颗粒。适当的无孔微粒扩散屏障材料包括碳黑、金属氧化物、金属氢氧化物、金属碳酸盐、金属硫酸盐、聚合物、硅石、云母以及粘土。

[0148] 在本发明的一个方面中,该微粒无机材料是高岭土粘土。高岭土粘土也被称为陶土或者含水高岭土,并且主要地包含矿物高岭石($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$),一种水合硅酸铝(或者硅铝酸盐)。

[0149] 在本发明的一个方面中,该微粒无机材料可以是表面经修饰的。表面修饰的意思是该无机颗粒的表面已经被修饰从而具有反应基团。可以使用多种多样的化学品修饰这些颗粒的表面,这些化学品具有通用结构 X---Y---Z,其中 X 是对该颗粒表面具有高亲合力的

一种化学部分；Z 是具有所希望的官能度的一种(反应性的)化学部分；并且 Y 是一种将 X 与 Z 连接到一起的化学部分。

[0150] X 可以是,例如,一种烷氧基硅烷基团,如三乙氧基硅烷或者三甲氧基硅烷或者三氯甲硅烷,当这些颗粒的表面上具有硅烷醇(SiOH)基团的时候,该烷氧基硅烷基团是特别有用的。X 还可以是,例如,一种酸基团(如羧基或者丙烯酸基团),当这些颗粒的表面上具有碱基的时候,该酸基是特别有用的。X 还可以是,例如,一种碱基团(如胺基团)、环氧基团或者一种不饱和的基团(如,丙烯酸基团或者乙烯基团)。

[0151] Y 可以是任何将 X 与 Z 连接到一起的化学基团,例如一种聚酰胺、多异氰酸酯、聚酯或者一种烯烃链;更适当地是一种烯烃链;并且甚至更适当地是一种 C₂₋₆ 烯烃链,如乙烯或者丙烯。

[0152] 反应基团 Z 可以选自任何基团,并且可以与 Y 不同,Z 可以用于与一种交联剂进行反应。

[0153] 对胶质固体的类型与量进行选择以便于在固化、聚合、溶剂蒸发或者其他的聚合物凝固过程中提供该组合物的可以接受的物理稳定性。通过对具有不同量的这一组分的组合物的范围的常规评估,这可以容易地由本领域的普通技术人员确定。例如,通过制备具有胶质固体的试样可以验证这些胶质固体稳定该组合物的能力,并且可以确认液滴的乳液是稳定的并且没有显示出聚并。由于肉眼可见的大液滴的形成,以及最终由于在该配制品内的液体单体层、聚合物熔化物或者聚合物溶液的形成,聚并是明显的。如果明显地没有显著的聚并,并且这些固体聚合物颗粒作为一种精细分散体存在,则该组合物在固化、聚合、溶剂蒸发或者其他的聚合物凝固过程中的物理稳定性是可以接受的。

[0154] 例如,在一个实施方案中,这些胶质固体以按分散相的重量计从 1% 至 80% 的量而采用,特别是从 4% 至 50%。可以采用胶质固体的混合物。

[0155] 在一个实施方案中,可以可任选地使用除皮克林乳液胶质稳定剂之外的一种或多种表面活性剂,以便在乳化作用过程中与施用的切变率一起方便地控制这些乳液液滴的大小。如果存在的话,该一种或多种表面活性剂以按皮克林乳液胶质稳定剂的重量计从 1% 至 90% 的量而采用,特别是从 4% 至 60%。

[0156] 以下实例进一步展示了本发明的一些方面,但并非旨在限制其范围。其中,如果没有在整个本说明书和权利要求书中另有规定,百分数均为重量百分数。

[0157] 实例 1-2

[0158] A. 配制品制备

[0159] 如在下面的表 1 中所述的,将该分散相用一种低剪切混合器进行预混合。635 薄环氧树脂以及 5562:1 固化剂从美国复合材料公司(US Composites)获得。Aerosil R972 从赢创-德固赛公司(Evonik Degussa)获得。如在表 1 中所述的,将该连续相以及一种胶质稳定剂用一种低剪切混合器进行预混合。将经预混合的分散相加入到包含一种胶质稳定剂的连续相预混合料中,并且然后用一种高剪切混合器混合(例如,Ultra **Turrax**®)5-10 分钟。为了加速该环氧树脂固化反应,将该混合的配制品用高温(70° C)处理 3hr。

[0160] 将因此获得的这些配制品样品用显微镜进行检查并且确认活性成分被容留在聚合物基质颗粒中。用 Malvern 粒度仪测定体积平均粒径。

[0161] B. 释放率

[0162] 在具有气密密封的玻璃瓶中,用适当的表面活性剂(来自斯泰潘公司(Stepan Company)的Toximul TA-6、Stepfac8180 或者 Toximul8320 等)将这些配制品稀释在水中并且然后搅拌。通过 HPLC 分析监控噻虫嗪或者甲基磺草酮的浓度。

[0163] 表 1:

[0164]

	实例 1	2
分散相	噻虫嗪 5% 635 薄环氧树脂 13.4% 556 2:1 固化剂 6.6%	甲基磺草酮酸 2.5% 635 薄环氧树脂 6.7% 556 2:1 固化剂 3.3%
胶质稳定剂 连续相	Aerosil R972 5% IsoparV 69.5%	Aerosil R972 2.5% IsoparV 85%
平均颗粒大小 (微米)	25	40
在 1 hr 内 在 24 hrs 内 在 48 hrs 内	%释放的 1.5% 2.7% 3.2%	%释放的 2.6% 12.5% 15.4%

[0165] 实例 3. 不同的连续相液体的用途说明

[0166] 制备 19.1g635 薄环氧树脂以及 9.5g5562:1 固化剂的树脂混合物 A。然后将将乙二醇与作为胶质稳定剂的 0.2g Aerosil200 气相二氧化硅涡旋混合来制备 10g 液体的以下液体连续相样品。还通过涡旋混合在 Isopar V 中的 0.5g Aerosil R972 疏水性气相二氧化硅来制备 10g 液体的另一种液体连续相样品。然后,将 0.2g 的树脂混合物 A 引入每种连续相样品中并且通过涡旋混合进行分散。将这些样品在室温下放置在平台振荡器上过夜并且然后通过光学显微镜进行检查。在每个案例中,确认环氧树脂颗粒分散体的存在。这个实例表明固体环氧树脂的小颗粒可以在多种不同的液体连续相(水混溶性的以及与水不混溶性的)中形成。

[0167] 实例 4. 通过将可移动分子结合进入该聚合物基质中来控制释放率

[0168] 制备两种不同的树脂混合物,每种包含 27wt% 精细磨碎的噻虫嗪。一种混合物具有由 48.7wt%635 薄环氧树脂以及 24.3wt%556 环氧固化剂构成的剩余部分。另一种混合物具有由 25wt%PEG200、32wt%635 薄环氧树脂以及 16wt%5562:1 固化剂构成的剩余部分。在高剪切下,将 6g 的每种树脂混合物分散在 24g 的液体连续相中,该连续相由 4 份的 Aerosil R972 以及 76 份的 Isopar V 构成。两种制品都被容许在 38° C 下固化 3 天,并且然后加入乳化剂,以便于使这些配制品可以分散在水中。来自这些配制品的噻虫嗪的释放率特征如下:在玻璃瓶中,将 6.5g 的每种配制品混合在 160g 的水样品中,将这些瓶在室温下放置在振荡器平台上并且通过经由 0.45 μ m 孔径大小的尼龙滤器进行过滤从而周期性地收集约 6mL 的水相等分部分。针对噻虫嗪对这些水样进行了分析,结果如下:

[0169] 表 2.

[0170]

分散相组合物	水提取物中噻虫嗪的浓度[ppm]			
	混合时间			
	初始	1小时	6小时	25小时
在树脂中的 27%噻虫嗪	1.9	2.8	4.8	7.3
在树脂中的 27%噻虫嗪+ 25% PEG200	72	186	312	392

[0171] 这个实例表明,可以通过在该树脂分子中结合一种分子来控制活性成分从这些环氧树脂颗粒的释放谱,该分子不溶于该配制品,但是当该配制品稀释在另一种液体如水中使用时,该分子可以被萃取出。在这个案例中,PEG200 不溶于 Isopar V 中但是可溶于水中,并且由此在该基质中产生了开孔,从而当将该配制品稀释于水中时,噻虫嗪被释放出。

[0172] 实例 5-6

[0173] A. 配制品制备

[0174] 遵循前面的实例中给出的程序,如在下面的表 3 中所述的,可以用一种低剪切混合器制备预混合的分散相。如在表 1 中所述的,可以用一种低剪切混合器制备该连续相以及一种胶质稳定剂的预混合料。然后将经预混合的分散相加入到连续相中,并且然后用一种高剪切混合器混合 5-10 分钟。为了加速该固化反应,将该混合的配制品用高温(70° C)处理 3hr。

[0175] 表 3.

[0176]

	实例 5	实例 6
分散相	噻虫嗪 5% 酚醛树脂 20% 苯酚磺酸 1%	噻虫嗪 5% 乙烯酯树脂 19.8% 甲乙过氧化物 0.2%
胶质稳定剂 连续相	Aerosil R972 5% IsoparV 69%	Aerosil R972 5% IsoparV 70%

[0177] 实例 7. 将不同的活性成分结合进入该聚合物基质

[0178] 可以通过将 8g 的 635 薄环氧树脂、4g 的 5562:1 环氧固化剂以及在 1.0 与 1.5g 之间的精细磨碎的活性成分一起混合从而制备七种不同的单独的树脂预混合料,这些活性成分如下:噻菌酯、二环吡喃酮、环唑醇、苯醚甲环唑、甲基磺草酮、噻苯达唑、噻虫嗪。通过检查,很明显地,在这些浓度下,二环吡喃酮以及甲基磺草酮的完全溶解于该液体树脂中,大部分环唑醇被溶解,并且其他的活性成分没有明显地溶解。将 1g 的每一这些树脂预混合料通过涡旋混合进入 10g 的连续相液体样品中来分别地进行分散,每一连续相液体样品包含分散在 9.8g 的乙烯乙二醇中的 0.2g 的 Aerosil200 气相二氧化硅。将这些样品在室温下放置在平台振荡器上过夜并且然后通过光学显微镜进行检查。在每个案例中,确认环氧树脂颗粒分散体的存在。在偏振光下,在这些环氧树脂颗粒内部的活性成分晶体是可见的,二环吡喃酮以及甲基磺草酮的个体晶体不可见的案例除外,因为这些活性成分已经溶解于环氧树脂中—在这些案例中,整个环氧树脂颗粒是轻微的双折射的,表明在该基质内存在晶体域。这个实例表明,无论活性成分在该树脂中是不可溶的、部分可溶的还是完全可溶的,多种多样的不同的活性成分可以被有效地捕获在这些环氧树脂颗粒中,并且在该过程中不需要显著的修饰或其他组分的存在。

[0179] 实例 8. 对于胶质固体的需要的说明

[0180] 可以通过将 8g 的 635 薄环氧树脂、4g 的 5562:1 环氧固化剂以及在 1.0 与 1.5g 之间的精细磨碎的活性成分一起混合从而制备两种不同的单独的树脂预混合料,这些活性成分如下:二环吡喃酮以及噻苯达唑。将 1g 的每一这些树脂预混合料通过涡旋混合进入 10g 的连续相乙炔乙二醇中来分别地进行分散。将这些样品在室温下放置在平台振荡器上过夜,该阶段之后,该固化的环氧树脂已经凝固在该样品容器的壁上。

[0181] 实例 9-16. 具有可变的释放率的环氧树脂

[0182] 通过用一种高剪切混合器预混合该分散相并且用一种低剪切混合器预混合该连续相来制备八种不同的单独的树脂预混合料。将经预混合的分散相加入到该连续相中,并且然后用一种高剪切混合器混合 5-10 分钟。为了加速该环氧树脂固化反应,将该混合的配制品用高温(70° C)处理 3hr。

[0183] 将下列的配制品 9-15 与适当的表面活性剂稀释在水中并且然后保持在振荡器上。在各适当的时间间隔获取样品。通过色谱分析法来监测释放率。

[0184] 表 4

[0185]

	9	10	11
分散相	噻虫嗪 5% 双酚 A 二缩水甘油醚 环氧树脂 10% 聚氧丙烯二胺 5%	噻虫嗪 5% 间苯二酚二缩水甘油醚 环氧树脂 10% 聚氧丙烯二胺 5%	噻虫嗪 5% 丙三醇二缩水甘油醚环 氧树脂 10% 聚氧丙烯二胺 5%
连续相	Aerosil R972 4% IsoparV 70%	Aerosil R972 4% IsoparV 70%	Aerosil R972 4% IsoparV 70%
表面活性剂	6%	6%	6%
TMX %释放			
0 小时	0.4	0.5	10.5
5 小时	2	2	35
24 小时	4	3.75	57.5
72 小时	4.1	3.8	85
1020 小时	4.6	4.1	95

[0186] 表 5

[0187]

	12	13	14	15
分散相	噻虫嗪 5% 环氧树脂 10% (间苯二酚 DGE/ 丙三醇 DGE=3/1 的混合物) 聚氧丙烯二胺 5%	噻虫嗪 5% 环氧树脂 10% (间苯二酚 DGE/ 丙三醇 DGE=2/2) 聚氧丙烯二胺 5%	噻虫嗪 5% 环氧树脂 10% (间苯二酚 DGE/ 丙三醇 DGE=1/3) 聚氧丙烯二胺 5%	噻虫嗪 5% 环氧树脂 10% (间苯二酚 DGE/ 丙三醇 DGE=0/4) 聚氧丙烯二胺 5%
连续相	Aerosil R972 5% IsoparV 70%	Aerosil R972 5% IsoparV 70%	Aerosil R972 5% IsoparV 70%	Aerosil R972 5% IsoparV 70%
噻虫嗪 %释放				
0 小时	0.5	1	3	6
6 小时	12	19	31	47
24 小时	21	36	51	79
48 小时	27	47	62	82

[0188] 将下列的配制品 16 与适当的表面活性剂稀释在水中并且然后保持在振荡器上。通过色谱分析法来监测在不同 pH 值处的释放率。

[0189] 表 6

[0190]

	16	
分散相	噻虫嗪	5%
	间苯二酚 DGE	5.8%
	聚氧丙烯三胺 (Jeffamine T403)	9.2%
连续相	Aerosil R972	4%
	石蜡油	70%
	乳化剂	6%
	平均颗粒大小 (um)	30%
	在 pH8 处释放的 TMX %	
	0 小时	27
	3 小时	60
	19 小时	67
	在 pH6 处释放的 TMX %	
	0 小时	79
	3 小时	83
	19 小时	95

[0191] 实例 17-21 释放率的控制以及对有害生物的效果

[0192] 通过用一种高剪切混合器预混合该分散相并且用一种低剪切混合器预混合该连续相来制备四种树脂预混合料。将经预混合的分散相加入到该连续相中,并且然后用一种高剪切混合器混合 5-10 分钟。为了加速该环氧树脂固化反应,将该混合的配制品用高温 (70° C) 处理 3hr。

[0193] 将配制品样品 17-20 与适当的表面活性剂稀释在水中,并且然后喷雾到一种贴砖基质上以暴露于蟑螂,与含有相同的活性成分(噻虫嗪)的商业标准配制品 21(Actara25WG)相比较。

[0194] 表 7

[0195]

	样品:	17	18	19	20	21 (对照)
分散相	噻虫嗪	4.5%	4.5%	4.5%	4.5%	对照: ACTAR A 25 WG 对 照
	间苯二酚	8.5%	8.3%	7.2%	6.0%	
	二缩水甘油醚	4.3%	4.1%	3.6%	3.0%	
	聚氧丙烯二胺	0.72%	1.1%	2.7%	4.5%	
	聚乙烯二醇 (Mw=200 Da)					
连续相	Aerosil R972	3.6%	3.6%	3.6%	3.6%	
	Isopar V	68.4%	68.4%	68.4%	68.4%	
	乳化剂	10%	10%	10%	10%	
释放率	T50% (释放 50% 的 加载的活性成分 所需的时间)	72 小时	40 小时	10 小时	1 小时	0.01 小时
生物学效 价	蟑螂 %死亡率 施用后 2 天	47	53	97	97	30
	施用后 4 周	50	90	97	100	27

[0196] 尽管只有几个本发明的示例性实施方案已经在上面详细描述,本领域的普通技术人员将很容易理解的是,在实质上不背离本发明的新颖技术和优点的情况下,在这些示例性实施方案中许多修饰是可能的。因此,所有此类的修饰旨在被包含在如在以下权利要求中所定义的本发明的范围内。