



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103458683 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201280017921.8

(22)申请日 2012.02.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103458683 A

(43)申请公布日 2013.12.18

(30)优先权数据

61/442,003 2011.02.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.10.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/024597 2012.02.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/109513 EN 2012.08.16

(73)专利权人 陶氏益农公司

地址 美国印第安纳州

(72)发明人 D.G.伍杰克 R.E.鲍彻 M.C.洛根

S.L.威尔逊 李梅 L.奥利萨

(74)专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

(51)Int.Cl.

A01N 25/26(2006.01)

A01N 59/26(2006.01)

A01P 7/04(2006.01)

(56)对比文件

WO 9523506 A1, 1995.09.08, 实施例1、7, 表格7.

审查员 苏聃

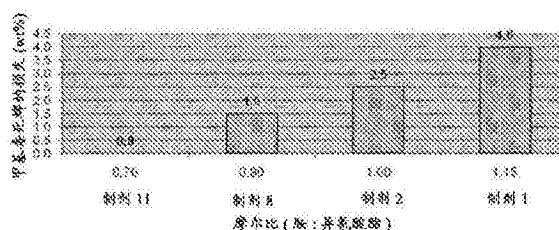
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54)发明名称

改良的杀昆虫剂制剂

(57)摘要

本申请公开了具有改善的化学和物理稳定性的杀昆虫剂制剂和有关方法。杀昆虫剂制剂可以包括多个微胶囊,各微胶囊包括至少部分由聚合物壳包封的至少一种有机磷酸酯杀昆虫剂(例如,甲基毒死蜱)。杀昆虫剂制剂可以通过单次或周期施用来用于防治昆虫种群。杀昆虫剂制剂的微胶囊聚合物壳可以通过以胺与异氰酸酯基团的摩尔比小于约1:1混合交联胺和疏水单体(例如,异氰酸酯)形成。



1. 杀昆虫剂制剂,其包含:

聚合物壳,由包含交联胺和异氰酸酯的混合物形成,其中胺:异氰酸酯基团的摩尔比为0.70比1;

至少部分由所述聚合物壳包封的有机磷酸酯杀昆虫剂;和
连续水相。

2. 权利要求1的杀昆虫剂制剂,其中所述胺包括乙二胺。

3. 权利要求1的杀昆虫剂制剂,其中所述有机磷酸酯杀昆虫剂包含选自下组的杀昆虫剂:高灭磷、保棉磷、毒虫畏、氯氧磷、甲基毒死蜱、二嗪农、乐果、乙拌磷、灭克磷、杀螟硫磷、倍硫磷、克线磷、噻唑酮磷、马拉硫磷、甲胺磷、杀扑磷、氧乐果、砒吸磷、对硫磷、甲基对硫磷、甲拌磷、亚胺硫磷、丙溴磷和敌百虫。

4. 权利要求1的杀昆虫剂制剂,其中所述有机磷酸酯杀昆虫剂包括甲基毒死蜱。

5. 权利要求1的杀昆虫剂制剂,其中所述聚合物壳的厚度为2nm至20nm。

6. 形成杀昆虫剂制剂的方法,所述方法包括:

将包含异氰酸酯单体和至少一种有机磷酸酯杀昆虫剂的油相和水相混合;

使所述油相和所述水相乳化形成混合物;

将交联胺添加到所述混合物中,所述混合物包含摩尔比为0.70比1的胺和异氰酸酯基团;和

使所述异氰酸酯单体与所述交联胺反应形成所述杀昆虫剂制剂。

7. 权利要求6的方法,其中将表面活性剂和防腐剂中的一种或多种合并在水中形成水相包括将聚乙烯基醇和防腐剂溶解在水中。

8. 权利要求6的方法,还包括将甲基毒死蜱在溶剂中的溶液、异氰酸酯单体和1-壬醛合并形成有机相。

9. 权利要求8的方法,其中所述异氰酸酯单体是聚亚甲基聚苯基异氰酸酯。

10. 权利要求8的方法,其中使所述油相和所述水相乳化形成混合物包括使所述油相和所述水相乳化形成在水相内的多个油相粒子。

11. 权利要求6的方法,其中使所述异氰酸酯单体与所述交联胺反应形成有机磷酸酯杀昆虫剂制剂包括所述疏水单体和所述交联胺暴露于20℃至60℃的温度。

12. 形成杀昆虫剂制剂的方法,所述方法包括:

形成由疏水异氰酸酯单体、至少一种有机磷酸酯杀昆虫剂组合物、溶剂、和防腐剂组成的油相;

将所述油相与水相合并形成混合物;和

将至少一种交联胺与所述混合物合并形成杀昆虫剂制剂,

其中胺:异氰酸酯基团的摩尔比为0.70比1。

13. 权利要求12的方法,其中形成由疏水异氰酸酯单体、至少一种有机磷酸酯杀昆虫剂组合物、溶剂和防腐剂组成的油相包括形成由异氰酸酯单体、甲基毒死蜱、溶剂和1-壬醛组成的有机相。

14. 权利要求12的方法,还包括选择聚亚甲基聚苯基异氰酸酯作为所述异氰酸酯。

15. 权利要求12的方法,其中使所述油相和水相合并形成混合物包括使所述油相和所述水相乳化形成在水相内的多个油相粒子。

16. 权利要求15的方法, 其中使所述油相和所述水相乳化形成在水相内的多个油相粒子包括使所述油相和所述水相乳化形成平均直径为 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的多个粒子。

17. 延长有机磷酸酯杀昆虫剂的有效田间寿命的方法, 所述方法包括:

将所述有机磷酸酯杀昆虫剂、交联胺、和至少一种异氰酸酯单体混合, 其中胺与异氰酸酯基团存在的摩尔比为0.70至1; 和

形成至少部分包封一部分所述有机磷酸酯杀昆虫剂的聚合物壳。

18. 权利要求17的方法, 其中所述有机磷酸酯杀昆虫剂是甲基毒死蜱。

19. 权利要求17的方法, 其中形成至少部分包封一部分所述有机磷酸酯杀昆虫剂的聚合物壳包括:

形成包含所述有机磷酸酯杀昆虫剂和至少一种异氰酸酯单体的油相;

将所述油相与包含水和表面活性剂的水相合并形成混合物; 和

将所述交联胺与所述混合物合并形成封入微胶囊的杀昆虫剂制剂。

20. 权利要求19的方法, 其中形成包含所述有机磷酸酯杀昆虫剂和至少一种异氰酸酯单体的油相包括形成由所述有机磷酸酯杀昆虫剂、所述至少一种异氰酸酯单体和溶剂的油相。

21. 防治昆虫种群的方法, 所述方法包括:

形成杀昆虫剂制剂, 包括:

将包含疏水异氰酸酯单体和至少一种有机磷酸酯杀昆虫剂的油相和水相合并形成混合物;

将交联胺添加到反应混合物中, 所述反应混合物包含摩尔比为0.70比1的胺和异氰酸酯基团; 和

使所述疏水异氰酸酯单体与所述交联胺反应形成杀昆虫剂制剂; 和

将所述杀昆虫剂制剂施用于包含昆虫种群的区域或临近昆虫种群的区域。

22. 稳定的水性杀昆虫剂制剂, 包含:

a) 微胶囊, 其具有水不溶性聚脲壳壁, 该壳壁通过水溶性交联胺和油溶性异氰酸酯单体之间的界面缩聚反应制得, 其中

(i) 胺与异氰酸酯基团的摩尔比为0.70比1,

(ii) 所述聚脲壳的厚度为大于2纳米(nm)至小于50nm,

(iii) 平均粒度为1微米(μm)至 $30\mu\text{m}$, 和

(iv) 包含内部液体芯, 该内部液体芯包括由所述聚合物壳至少部分包封的有机磷酸酯杀昆虫剂; 和

b) 连续水相; 以及

c) 表面活性剂。

改良的杀昆虫剂制剂

[0001] 优先权要求

[0002] 本申请要求2011年2月11日提交的题为“IMPROVED INSECTICIDE FORMULATIONS”的美国临时专利申请61/442,003的申请日的权益。

技术领域

[0003] 各种方面和实施方式总地涉及表现出有利的生物、商业和/或环境性质的杀昆虫剂制剂的配制物。

背景技术

[0004] 防治昆虫种群(population)对于现代农业、食品储存、和卫生都是必要的。目前,安全和有效包封的杀昆虫剂制剂在防治昆虫种群中起到重要作用。有用的包封的杀昆虫剂制剂的性质包括对抗目标害虫的良好功效,包括良好的对抗目标昆虫的初始毒性,易于处理,稳定性,在环境中的有利停留时间,以及在一些情况下在施用于邻近昆虫种群的区域之后杀昆虫活性的长期有效时间段。

[0005] 不幸地,大多数杀昆虫剂制剂,特别是基于液体的制剂,在施用之后相对迅速地丧失它们的功效。因此,这样的杀昆虫剂制剂必须重新施用以确保昆虫防治。另外,具有短期施用后活性的制剂可产生如下时间段,在该时间段期间邻近昆虫种群的表面易受害虫攻击。这导致需要周期性地施用各种杀昆虫剂制剂以便于防治持续的害虫侵袭或以便于防止它们出现,由此增加了必须使用的杀昆虫剂量,以及增加了与它们的运输、处理和施用有关的成本。

发明内容

[0006] 本公开的实施方式包括杀昆虫剂制剂。这样的杀昆虫剂制剂可以包括:聚合物壳,其由包含交联胺和疏水异氰酸酯单体的混合物形成,其中胺:异氰酸酯基团的摩尔比为约0.3:1至约0.8:1;和至少部分由所述聚合物壳包封的杀昆虫剂。

[0007] 本公开的实施方式也包括通过下述方法形成的杀昆虫剂制剂,该方法包括:形成由疏水单体、至少一种杀昆虫剂组合物、溶剂、和防腐剂组成的有机(即,油)相,将有机相与水相混合以形成双相混合物,和将至少一种交联胺与该混合物混合以形成杀昆虫剂胶囊制剂。

[0008] 本公开的实施方式还包括形成杀昆虫剂制剂的方法。该方法可以包括形成由疏水单体、至少一种杀昆虫剂组合物、溶剂、和防腐剂组成的有机相,将有机相与水相混合以形成混合物,和将至少一种交联胺与该混合物混合以形成杀昆虫剂胶囊制剂。

[0009] 本公开的实施方式还包括延长杀昆虫剂的有效田间寿命(field life)的方法。该方法可以包括将杀昆虫剂、交联胺、和至少一种异氰酸酯单体混合,所述交联胺和所述至少一种异氰酸酯单体存在的浓度使得在混合物中包含的交联胺与异氰酸酯基团的摩尔比为约0.3:1至约0.8:1,和形成至少部分包封一部分杀昆虫剂的聚合物壳。

[0010] 本公开的实施方式还包括稳定的水性杀昆虫剂制剂,其包括a)微胶囊,其具有水不溶性聚脲壳壁,该壳壁通过水溶性交联胺和油溶性异氰酸酯单体之间的界面缩聚反应制得,其中(i)胺与异氰酸酯基团的摩尔比为约0.3:1至约0.8:1,(ii)所述聚脲壳的厚度为大于约2纳米(nm)至小于约50nm,(iii)平均粒度为约1微米(μm)至约30 μm ,和(iv)包含内部液体芯,该内部液体芯包括由所述聚合物壳至少部分包封的杀昆虫剂;和b)连续水相。

附图说明

[0011] 图1是显示根据本公开方法的实施方式形成的杀昆虫剂制剂中甲基毒死蜱(chlorpyrifos-methyl)的降解的条线图。

具体实施方式

[0012] 如本申请使用,术语“包封”、“包封的”和“封装”表示且包括围绕、装入、或保护在胶囊中。

[0013] 如本申请使用,术语“微胶囊”表示且包括包封在聚合物材料如聚脲内的杀昆虫剂的粒子。

[0014] 如本申请使用,术语“壳”和“壁”表示且包括置于包括杀昆虫剂的芯的表面上或包封包括杀昆虫剂的芯的表面的聚合物材料如聚脲的组件。这样的术语没有必要暗示给定壳或壁是完全均匀的或者其完全包括位于相应微胶囊内的物质或组分的任一种。

[0015] 如本申请使用,术语“甲基毒死蜱”是指0,0-二甲基-0-3,5,6-三氯-2-吡啶基硫代磷酸酯。

[0016] 杀昆虫剂制剂的实施方式包括至少部分包封在聚脲壳(即,微胶囊)内的杀昆虫剂。壳内的杀昆虫剂可以作为有机磷酸酯杀昆虫剂(例如,甲基毒死蜱)的稳定水性胶囊悬浮液存在。杀昆虫剂制剂以改善的化学和物理稳定性提供有效的害虫防治。例如,杀昆虫剂制剂在施用后至少14天可有效地杀死或驱除昆虫。这种改善的稳定性可以通过使用交联胺和异氰酸酯单体以形成微胶囊聚脲壳来获得,其中胺:异氰酸酯基团的摩尔比小于约1:1。也公开了形成杀昆虫剂制剂的方法和使用杀昆虫剂制剂防治(例如,驱除、抑制或杀死)害虫的方法。

[0017] 杀昆虫剂可以包括至少一种有机磷酸酯杀昆虫剂,例如,高灭磷(acephate),保棉磷(azinphos-methyl),毒虫畏(chlorfenvinphos),壤土氯磷(chlorethoxyfos),毒死蜱(chlorpyrifos),二嗪农(diazinon),乐果(dimethoate),乙拌磷(disulfoton),灭克磷(ethoprophos),杀螟硫磷(fenitrothion),倍硫磷(fenthion),克线磷(fenamiphos),噻唑酮磷(fosthiazate),马拉硫磷(malathion),甲胺磷(methamidophos),杀扑磷(methidathion),氧乐果(omethoate),砒吸磷(oxydemeton-methyl),对硫磷(parathion),甲基对硫磷(parathion-methyl),甲拌磷(phorate),亚胺硫磷(phosmet),丙溴磷(profenofos),和/或敌百虫(trichlorfon)。作为非限制性实例,具有杀昆虫活性的成分可以为甲基毒死蜱。

[0018] 甲基毒死蜱为0,0-二甲基-0-3,5,6-三氯-2-吡啶基硫代磷酸酯的通用名称,其为众所周知的杀昆虫剂,已经显示出可有效对抗较宽范围的害虫。甲基毒死蜱是结晶有机磷酸酯杀昆虫剂,其用作乙酰胆碱酯酶抑制剂,通过干扰神经系统的功能杀死昆虫。例如,包

括甲基毒死蜱的杀昆虫剂组合物由Dow AgroSciences LLC(Indianapolis,IN)以商业名称**RELDAN®**出售。

[0019] 至少部分封入杀昆虫剂的壳可以通过至少一种基本上不溶于水的单体(即,疏水单体)和至少一种溶于水的单体(即,亲水单体)之间的反应(例如,界面缩聚反应)形成。可用于形成微胶囊的壳的疏水单体的实例包括但不限于异氰酸酯,二异氰酸酯,多异氰酸酯,二酰氯,多酰氯,磺酰氯和氯甲酸酯。用于本申请的术语异氰酸酯可以包括异氰酸酯,二异氰酸酯,多异氰酸酯,及其混合物。作为非限制性实例,疏水单体可以是异氰酸酯,例如**PAPI®27**聚亚甲基聚苯基异氰酸酯,其由Dow Chemical Company(Midland,MI)出售。

[0020] 可用于形成微胶囊的壳的亲水单体的实例包括但不限于,交联胺例如二胺和多胺,水溶性二醇和水溶性多元醇。形成胶囊的反应可以在交联胺的存在下进行。例如,聚脲壳可以通过使疏水异氰酸酯单体和交联胺反应形成。可用于形成微胶囊的壳的交联胺的实例包括但不限于,乙二胺(EDA),二亚乙基三胺(DETA),四亚甲基二胺,N,N'-二甲基哌嗪,N-乙基哌嗪,1,2-环己基二胺,三亚乙基四胺和哌嗪。

[0021] 在聚合过程中,交联胺可以加速壳形成。尽管不希望受任何特定理论的限制,但是认为交联胺也可能在壳形成反应过程中降解有机磷酸酯杀昆虫剂。因此,认为使用交联胺和疏水异氰酸酯单体提供对有机磷酸酯杀昆虫剂的降解降低的化学和物理稳定的体系,其中混合物中胺:异氰酸酯基团的摩尔比小于或等于约1:1。用于制备杀昆虫剂制剂的混合物中胺:异氰酸酯基团的摩尔比可以为约0.1:1至约1:1,更特别为约0.3:1至约0.8:1。仅举例而非限制,用于制备杀昆虫剂制剂的混合物中胺:异氰酸酯基团的摩尔比可以为约0.7:1。

[0022] 杀昆虫剂制剂可以例如使用乳液聚合法制备,该方法包括将包括亲水单体(例如,交联胺)的水相混入包括疏水单体(例如,异氰酸酯)和杀昆虫剂的有机相。使疏水单体和亲水单体反应以形成聚合物壳,该聚合物壳围绕分散在液体内的杀昆虫剂芯。杀昆虫剂制剂可以通过间歇法、在线或连续法或两者的组合制备。可以由本领域普通技术人员设计、优化成所需输出参数和操作该方法。

[0023] 例如,水相可以通过溶解一种或多种添加剂制备,该添加剂可以包含在杀昆虫剂制剂的水相中。这样的添加剂可以包括一种或多种表面活性剂和防腐剂。适宜的表面活性剂的实例包括但不限于,聚乙烯基醇(PVA),例如GOHSENOL™GL03聚乙烯基醇,其可商购自Nippon Synthetic Chemical Industry Co.(Osaka,Japan)。适宜的防腐剂的实例包括但不限于,**PROXEL®GXL**防腐剂(Arch UK Biocides Limited,England)。例如,可以将GOHSENOL™GL03聚乙烯基醇和**PROXEL®GXL**防腐剂任选地添加到水相。

[0024] 有机相或油相可以通过将**PAPI®27**聚亚甲基聚苯基异氰酸酯与甲基毒死蜱在溶剂中的溶液合并形成。溶剂可以是烃流体,例如**SOLVESSO®150ND**,其为蒸馏温度为约185℃至约207℃的芳族烃的混合物,可商购自Exxon Mobile Chemical Company(Houston, TX)。例如,可以形成甲基毒死蜱在溶剂中的溶液,使得在**SOLVESSO®150ND**中包括约50wt%的甲基毒死蜱。甲基毒死蜱的可商购组合物也可用于有机相。这样的组合物,例如由Dow AgroSciences LLC出售的**RELDAN®**杀昆虫剂可以包括约10wt%至约30wt%的甲基毒死蜱。

[0025] 有机相也可以包括防腐剂,例如1-壬醛。可以将有机相的成分混合直到获得基本上均匀的悬浮液。

[0026] 可以将水相和有机相混合以形成包括两个不溶混相的混合物(即,双相混合物)。可以使双相混合物经受常规高剪切乳化过程以将油相分散在水相中。当油相分散在水相中时,可以在水相内形成多个油相粒子。继续进行乳化过程,直到得到所需粒度(即,粒子的体积平均直径)。因此,可以通过调节混合物经受乳化的时间长度或速度的至少一种控制粒度。例如,粒度可以为约1微米(μm)至约30 μm ,更特别为约1 μm 至约10 μm 。

[0027] 然后可以将交联胺例如EDA添加到乳液并且其可以与疏水单体(例如PAPI®27聚亚甲基聚苯基异氰酸酯)的异氰酸酯基团在油相粒子和水相之间的界面处反应以形成微胶囊聚脲壳。作为非限制性实例,混合物中胺与异氰酸酯基团的摩尔比可以为约0.3:1至约0.8:1,更特别为约0.5:1至约0.7:1。在添加交联胺之后,可以使混合物保持在温度约20℃至约60℃,更特别为约20℃至约30℃。

[0028] 所得杀昆虫剂胶囊制剂是包括至少部分由壳包封并且悬浮在水相的油相液体粒子的微胶囊悬浮液。油相粒子在本申请可以称为微胶囊的“芯”。在其中疏水单体包括异氰酸酯且交联胺包括EDA的实施方式中,微胶囊的壳可以包括聚脲。通过调节混合物经受乳化的时间长度和/或混合速度,可以改变聚脲壳的厚度。类似地,可以调节异氰酸酯、交联胺、和其它成分的量以形成具有各种尺寸和壳厚度的胶囊。

[0029] 用于制备杀昆虫剂制剂的处理方法可以是间歇法和连续在线乳化法的组合。可以按照本申请所述制备有机相和水相,然后可以将它们按水比油体积比为约0.75至约1.10单独计量到在线转子/定子均化器或类似装置。形成的乳液油液滴的尺寸可以通过进入均化器的进料速率和均化器的旋转速度控制。例如,粒度可以为约1 μm 至约30 μm ,更特别为约1 μm 至约10 μm 。然后可以使用另一计量系统将交联胺溶液在线添加到来自均化器的乳液的流出物从而添加聚脲壳制剂的第二组分。然后可以将所得物流收集到整理容器(finishing vessel),在该整理容器中可以添加本申请描述的任何整理剂以完成制剂。可替换地,可以通过增加另一计量系统将PAPI27异氰酸酯作为单独的物流添加到均化器。可以由本领域普通技术人员设计、优化和操作本申请描述的加工过程。

[0030] 实现目标壁厚度所需的胶囊壁组分的量的计算基于将球体的体积与其半径关联的几何公式。如果假定的是芯-壳形态,其中芯包括非形成壁的水不溶性组分(即,甲基毒死蜱和溶剂)且壳由可聚合材料(即,异氰酸酯和胺)制成,则方程(1)有效,将芯的体积(V_c)与芯的体积加上壳的体积(V_s)的比率与它们各自的半径关联,其中 r_s 是包括壳的胶囊的半径, l_s 是壳的厚度。

$$[0031] \quad \frac{V_c + V_s}{V_c} = \left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 \quad (1)$$

[0032] 壳的体积的求解方程(1)得出:

$$[0033] \quad V_s = V_c \left(\left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (2)$$

[0034] 用质量(m_i)和密度(d_i)代入它们各自的体积($m_s/d_s=V_s$ 和 $m_c/d_c=V_c$,其中下标s或c分别指壳或芯)并针对壳的质量求解得出:

$$[0035] \quad m_s = m_c \frac{d_s}{d_c} \left(\left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (3)$$

[0036] 为简化计算并直接使用芯和壳组分的各自重量,对密度比 d_s/d_c 近似等于1求近似值,得到方程(4)。

$$[0037] \quad m_s \approx m_c \left(\left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right) \quad (4)$$

[0038] 代入 $m_c = m_0 - m_{OSM}$, $m_s = m_0 + (f_{WSM/OSM}) m_{OSM} - m_c$, 和 $f_{WSM/OSM} = m_{WSM}/m_{OSM}$ (烃单体与疏水单体的比率),其中 m_0 是油组分(例如,甲基毒死蜱、溶剂和疏水单体)的总质量, m_{OSM} 是疏水单体的质量, m_{WSM} 是亲水单体的质量,并针对 m_{OSM} 求解得出:

$$[0039] \quad m_{OSM} = \frac{m_o \left(\left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3 - 1 \right)}{f_{WSM/OSM} + \left(\frac{r_s}{r_s - l_s} \right)^3} \quad (5)$$

[0040] 为确定 m_{OSM} ,整个量的 m_{WSM} 用于计算。

[0041] 例如,可以形成杀昆虫剂制剂,使得各微胶囊的壳的平均厚度为约2纳米(nm)至约50nm,更特别为约2nm至约20nm。例如,壳的平均厚度为约10nm。

[0042] 可以将一种或多种整理剂添加到杀昆虫剂胶囊制剂中。这样的整理剂包括,例如,一种或多种表面活性剂,增稠剂,防腐剂,防沫剂和缓冲剂。适宜的表面活性剂的实例包括但不限于,烷基酚乙氧基化物和聚亚烷基二醇醚丙酰基化合物(polyalkyleneglycolether acryl)的接枝共聚物,例如其可以商业名称ATLOX™4913聚合表面活性剂商购自Croda Chemicals Ltd.(英国),GEROPON®二辛基磺基琥珀酸钠(SDS),其可商购自Rhodia Novecare(Canbury, NJ),和GOHSENOL™GL03聚乙烯基醇。适宜的增稠剂包括但不限于,黄原胶(例如,KELZAN®ASX黄原胶,其可商购自CP Kelco U.S., Inc., Atlanta, GA),微晶纤维素凝胶,例如AVICEL®CL611,其可商购自FMC Corporation(Philadelphia, PA),和硅酸盐(例如,VEEGUM®硅酸镁铝,其可商购自R.T.Vanderbilt Company, Inc., Norwalk, CT)。适宜的防腐剂的实例包括但不限于,PROXEL®GXL防腐剂(Arch UK Biocides Limited, 英国)。例如,在形成杀昆虫胶囊悬浮液之后,可以任选地将GOHSENOL™GL03聚乙烯基醇、VEEGUM®硅酸镁铝、KELZAN®ASX黄原胶、和PROXEL®GXL防腐剂添加到水相。适宜的防沫剂的实例包括但不限于,基于有机硅的防沫剂。这样的基于硅的防沫剂以商业名称Antifoam100IND购自Harcros Chemicals, Inc.(Kansas City, KS)。缓冲剂可以包括,例如,弱酸及其共轭碱或弱碱及其共轭酸的水溶液。可以配制缓冲溶液以保持杀昆虫剂制剂的所需pH。

[0043] 可以将水性杀昆虫胶囊制剂任选地在载体例如水中稀释并直接施用于昆虫种群或施用于邻近昆虫种群的表面。杀昆虫剂制剂可以像非包封的制剂一样有效地对抗害虫,但是比较之下,包封的杀昆虫剂制剂可表现出显著降低的对哺乳动物的毒性,较小的环境影响,和增强的稳定性。此外,杀昆虫剂制剂可以保持它们的杀昆虫性质达显著增加的时间段,与非包封的制剂特别是基于液体的制剂相比。

[0044] 以下实施例用于以更多细节解释本发明的实施方式。不应该认为这些实施例穷尽或排他地说明本发明的范围。

[0045] 实施例

[0046] 实施例1-制备杀昆虫剂制剂

[0047] 如表1所示,通过在惰性液体例如烃流体和1-壬醛存在下形成胶囊,可以将杀昆虫剂例如甲基毒死蜱的制剂引入到微胶囊中。各种杀昆虫剂制剂使用不同量的EDA在本申请所述的连续法或在线法中制备。

[0048] 表1:实施例的杀昆虫胶囊制剂

[0049]

制剂	1	2	8	11
甲基毒死蜱	19.4	19.4	19.4	19.4
SOLVESSO® 150 ND 烃流体	19.0	19.0	19.0	19.0
1-壬醛	0.38	0.38	0.38	0.38
PAPI® 27 聚亚甲基聚苯基异氰酸酯	0.6231	0.6231	0.6231	0.6231
乙二胺(EDA)	0.1604	0.1395	0.1256	0.0977
GOHSENOL™ GL03 聚乙烯基醇	1.9886	1.9886	1.9886	1.9886
GEROPON® SDS	0.2448	0.2448	0.2448	0.2448
AVICEL® CL 611 稳定剂	0.11	0.11	0.11	0.11
KELZAN® ASX 黄原胶	0.02	0.02	0.02	0.02
PROXEL® GXL 防腐剂	0.05	0.05	0.05	0.05
防沫剂 100 IND	0.0756	0.0756	0.0756	0.0756
去离子(DI)水	34.7	34.7	34.7	34.7
整理水或任选的缓冲溶液	23.2475	23.2684	23.2823	23.3102
胺:异氰酸酯的摩尔比	1.15	1.0	0.9	0.7
总计:	100	100	100	100

[0050] 水相通过将各物质搅拌在一起制备以制得6.0wt%聚乙烯基醇溶液(GOHSENOL® GL03),其包含0.15wt%的Proxel GXL,其余成分为水。有机相或油相通过将49.2%的甲基毒死蜱、1.0%的1-壬醛、48.2%的Solvesso150和1.6%的PAPI27搅拌在一起制备。交联胺相如下制备:溶解EDA,以制得在水中的2.0wt%溶液。Kelzan凝胶相包含1.5wt%的Kelzan ASX、0.1wt%的Proxel GXL和98.4%的水,并且使用针对高剪切分散所推荐的制造商的指南制备。Avicel凝胶相包含5.0wt%的Avicel CL-611,0.1wt%的ProxelGXL和94.9wt%的水,它们一起使用高速分散设备分散。缓冲溶液如下制备:混合50mL的0.1M磷酸二氢钾(KH₂PO₄)和29.1mL或0.1M氢氧化钠(NaOH),用去离子水将溶液稀释成100mL的最终体积。

[0051] 在线包封系统由3个计量泵组成。将各泵校准至递送固定速率的物料:41.5克每分

钟(gpm)油相,35.0gpm水相,和2.9gpm胺溶液。将油相和水相泵在产生乳液的IKA DK-25转子/定子均化器的入口处合并。DK-25具有可调整的速度和允许精细粒度控制的流速计。通常,DK-25在约18,000RPM运转。将EDA溶液计量到在均化器的排放处的液体流中并使其穿过5元件静态混合器并将其收集在容器中。EDA溶液的流动速率按照需要变化,以提供各制剂所需的比率。如下完成配制:搅拌至少30分钟,然后向GEROPON® SDS添加Antifoam100IND、Kelzan和Avicel凝胶相,任选的缓冲溶液(若使用的话),最后按照需要添加水。进行最终的简短均化,以将整理剂混入胶囊悬浮液。

[0052] 通过调节混合速度,可以制备具有宽范围壳厚度的各种胶囊尺寸的包封的有机磷酸酯杀昆虫剂制剂。类似地,可以调节异氰酸酯、交联胺等各自的量以产生具有各种胶囊尺寸和壳厚度的封入微胶囊的有机磷酸酯杀昆虫剂制剂。

[0053] 在用于制备制剂1、2、8和11的包含EDA和多异氰酸酯PAPI®27的乳液中胺:异氰酸酯基团的摩尔比分别为1.15:1,1.0:1,0.9:1和0.7:1。

[0054] 实施例2-评价杀昆虫剂制剂

[0055] 确定随时间变化的由表1中所列成分形成的杀昆虫剂制剂(即,制剂1、2、8和11)的性质。评价的性质是pH,粒度,粘度和脱水收缩。在形成后立即(“初始”)测定这些性质。将制剂1、2、8和11各自的样品在54℃、40℃、冰冻温度(FT,约0℃)和室温(RT,约25℃)储存。在54℃、40℃、FT和RT储存的样品的性质在2周后测定,在40℃和RT储存的样品的性质在4周后测定。表1至5提供的数据显示对在储存所述各制剂之后观察到的制剂1、2、8和11各自性质的比较。

[0056] 制剂1、2、8和11在不同温度储存2周和4周的时间段的样品的pH使用常规方法测定。制剂1、2、8和11的初始制剂和在不同温度储存2周和4周的样品的pH的比较如表2所示。如表2所示,制剂1、2、8和11各自pH的变化基本上与在基本上相同条件下储存的样品一致。因此,用于制备各制剂1、2、8和11的胺:异氰酸酯基团的摩尔比似乎不会极大地影响制剂中的pH水平,差异通常为约1个pH单位。

[0057] 表2:测定杀昆虫胶囊制剂的pH

[0058]

		制剂			
时间	温度	1	2	8	11
初始	RT	7.3	7.1	6.7	6.1
2 周	54°C	4.2	3.9	4.1	4.2
2 周	40°C	6.4	6.2	6.0	5.6
2 周	FT	7.0	6.8	6.5	5.9
2 周	RT	7.1	7.0	6.6	6.1
4 周	40°C	5.6	5.5	5.4	5.2
4 周	RT	7.0	6.8	6.5	5.9

[0059] 制剂1、2、8和11的在不同温度储存2周和4周的时间段的样品中微胶囊的粒度分布使用配有小体积样品单元的Malvern Mastersizer2000光散射粒度仪和使用软件版本5.12测定。在测量之前,将样品振荡或搅拌以确保均匀性。初始制剂和在不同温度储存2周和4周的时间段的样品的粒度测量(μm , 平均/90%)比较如表3所示。如表3所示,制剂1、2、8和11各自粒度的变化基本上与在基本上相同条件下储存的样品一致。因此,用于制备各制剂1、2、8和11的胺:异氰酸酯基团的摩尔比似乎不会不利地影响粒度。

[0060] 表3:测定杀昆虫胶囊制剂的粒度

[0061]

		制剂			
时间	温度	1	2	8	11
初始	RT	1.06	1.06	1.06	1.06
2 周	54°C	3.5/6.3	3.7/6.7	3.8/6.9	3.4/6.1
2 周	40°C	4.2/8	5.3/10.7	5.5/11.1	3.9/7.2
2 周	FT	3.6/6.4	3.7/6.6	3.8/6.9	3.6/6.5
4 周	40°C	3.5/6.3	3.6/6.5	3.8/6.9	3.5/6.1
4 周	RT	3.8/6.6	4/7.2	3.9/7.1	3.7/6.6

[0063] 使用得自TA Instruments(New Castle, DE)的AR1000粘度计测定制剂1、2、8和11在不同温度储存2周和4周的时间段的样品的粘度。初始制剂和在不同温度储存2周和4周的

时间段的样品的以mPas计的粘度(上/下在100s⁻¹)和脱水收缩(测量为百分比顶部澄清)的比较如表4和5所示。

[0064] 表4:测定杀昆虫胶囊制剂的粘度

时间	温度	制剂			
		1	2	8	11
初始	RT	64/57	65/60	79/67	94/79
2 周	54°C	72/65	73/65	77/64	74/58
[0065] 2 周	40°C	64/57	72/59	74/65	91/74
2 周	FT	135/97	110/90	100/87	82/72
2 周	RT	64/58	65/59	82/69	97/77
4 周	40°C	70/64	71/59	72/62	83/69
4 周	RT	64/56	63/57	78/66	93/78

[0066] 如表4所示,与制剂1、2和8的粘度相比,制剂11在不同温度储存2周和4周的时间段之后的粘度得到了保持。

[0067] 表5:测定杀昆虫胶囊制剂的脱水收缩作用

时间	温度	制剂			
		1	2	8	11
2 周	54°C	28.6	17.0	18.9	12.0
2 周	40°C	27.7	16.0	9.8	5.9
[0068] 2 周	FT	0.0	0.0	--	8.8
2 周	RT	30.0	14.5	3.6	8.8
4 周	40°C	28.3	22.0	17.0	10.6
4 周	RT	29.4	21.6	7.4	3.9

[0069] 如表5所示,与制剂1、2和8的观察到的脱水收缩量相比,制剂11证明在不同温度储存2周和4周的时间段之后的脱水收缩量显著得到改善。

[0070] 实施例3-甲基毒死蜱降解与用于制备杀昆虫胶囊制剂的交联胺和异氰酸酯单体

乳液中胺:异氰酸酯基团的摩尔比的关系

[0071] 确定甲基毒死蜱的降解与用于制备杀昆虫胶囊制剂的交联胺(EDA)和异氰酸酯单体(PAPI®27)乳液中胺:异氰酸酯基团的摩尔比的关系。在各制剂1、2、8和11中,在处于54℃、40℃、冰冻温度(FT,约0℃)和室温(RT,约25℃)储存的样品中测定甲基毒死蜱的量(以wt%计)。在形成样品后立即(“初始”)测定各制剂中甲基毒死蜱的量。另外,在54℃、40℃、FT和RT储存的样品中甲基毒死蜱的量在2周后测定,在40℃和RT储存的样品中甲基毒死蜱的量在4周后测定。表6显示针对上述时间和温度储存的各样品中甲基毒死蜱的量(以wt%计)。

[0072] 图1中展示了条线图,其显示了在54℃储存2周之后,制剂1、2、8和11中甲基毒死蜱的损失(以wt%计)与用于制备杀昆虫胶囊制剂的交联胺(EDA)和异氰酸酯单体(PAPI®27)乳液中胺:异氰酸酯基团的摩尔比的关系。制剂1(胺:异氰酸酯基团的摩尔比为约1.15)显示出甲基毒死蜱损失为约4wt%。制剂2(胺:异氰酸酯基团的摩尔比为约1)显示出甲基毒死蜱损失为约2.5wt%。制剂8(胺:异氰酸酯基团的摩尔比为约0.9)显示出甲基毒死蜱损失为约1.5wt%。制剂11(胺:异氰酸酯基团的摩尔比为约0.7)显示出甲基毒死蜱损失为约0wt%。因此,降低用于制备杀昆虫剂制剂的交联胺(EDA)和异氰酸酯单体(PAPI®27)乳液中胺:异氰酸酯基团的摩尔比可导致甲基毒死蜱损失显著降低。

[0073] 表6:测定在各种温度储存之后杀昆虫胶囊制剂中的甲基毒死蜱(wt%)

		制剂			
时间	温度	1	2	8	11
初始	RT	20.2	20.3	20.3	20.1
2周	54℃	19.4	19.8	20.0	20.2
[0074] 2周	40℃	20.1	20.2	20.1	20.2
2周	FT	19.2	20.1	20.0	19.9
2周	RT	20.2	20.2	20.3	20.1
4周	40℃	19.8	20.1	20.2	20.3
4周	RT	20.3	20.3	20.1	20.0

[0075] 实施例4-甲基毒死蜱降解与在保持用于制备杀昆虫胶囊制剂的交联胺和异氰酸酯单体乳液中胺:异氰酸酯基团为约0.5:1时胶囊壁厚的关系。

[0076] 甲基毒死蜱的制剂(制剂A、B、C和D)使用与实施例1描述的基本相同的方法形成。制剂A、B、C和D包括RELDAN®杀昆虫剂作为甲基毒死蜱的来源。制剂使用用于制备微胶囊的乳液中胺:异氰酸酯的摩尔比为约0.5:1制备。制剂A、B、C和D各自的微胶囊的粒度分别为约3μm,壁厚为约5nm、约10nm、约20nm至约100nm。

[0077] 测定随时间变化的制剂A、B、C和D的pH和甲基毒死蜱含量损失。在形成后立即(“初

始”)测定性质。将各制剂A、B、C和D的样品在54℃和在室温(RT, 约25℃)储存。在储存2周之后、在储存4周之后和在储存6周之后测定样品的性质。表7和8提供的数据显示在按上述储存各制剂之后观察到制剂A、B、C和D各性质的比较。

[0078] 制剂A、B、C和D的在不同温度储存2周、4周和6周的时间段的样品的pH使用常规方法测定。制剂A、B、C和D的初始制剂和在不同温度储存2周、4周和6周的时间段的样品的pH的比较如表7所示。

[0079] 表7-测定杀昆虫胶囊制剂的pH

制剂(壁厚度)	pH			
	初始	6周, 在 RT	2周, 在 54℃	4周, 在 54℃
A (5 nm)	6.0	5.2	2.5	2.30
B (10 nm)	6.9	6.0	2.5	2.12
C (20 nm)	7.4	6.8	2.9	2.08
D (100 nm)	--	6.4	6.0	5.9

[0081] 如表7所示, 在54℃储存的制剂A、B和C的pH在4周时间后显著降低, 制剂D的pH与在基本上相同条件下储存的样品基本一致。因此, 降低制剂A、B和C中微胶囊的粒度可不利地影响pH水平。

[0082] 制剂A、B、C和D的在不同温度储存2周、4周和6周的时间段的样品中甲基毒死蜱含量的损失使用常规方法测定。制剂A、B、C和D的初始制剂和在不同温度储存2周、4周和6周的时间段的样品中甲基毒死蜱含量的损失的比较如表7所示。

[0083] 表8-测定杀昆虫胶囊制剂的甲基毒死蜱含量损失

制剂(壁厚度)	甲基毒死蜱含量(g/L)				
	初始	2周, 在 54℃		4周, 在 54℃	
		g/L	%损失	g/L	%损失
A (5 nm)	201.8	196.5	2.6	189.0	6.3
B (10 nm)	203.0	194.5	4.2	187.0	7.9
C (20 nm)	202.1	188.3	6.8	179.8	11.0
D (100 nm)	196.2	196.2	0	--	--

[0086] 如表8所示, 在54℃储存的制剂A、B和C中甲基毒死蜱含量的损失显著大于对于样

品D样品在基本上相同条件储存该时间之后的该值。因此,减小各制剂A、B和C中微胶囊壁厚可增加那些样品中甲基毒死蜱含量的损失。

[0087] 尽管以某些实施方式描述了本发明,但是在本公开的精神和范围内可以进一步修改本发明。因此,本申请意在使用其普遍原理涵盖本发明的任何变型、用途、或改编。此外,本申请意在涵盖这种对本公开的偏离,本发明所属的且落入所附权利要求范围内的这样的偏离是本领域已知或常规的实践。

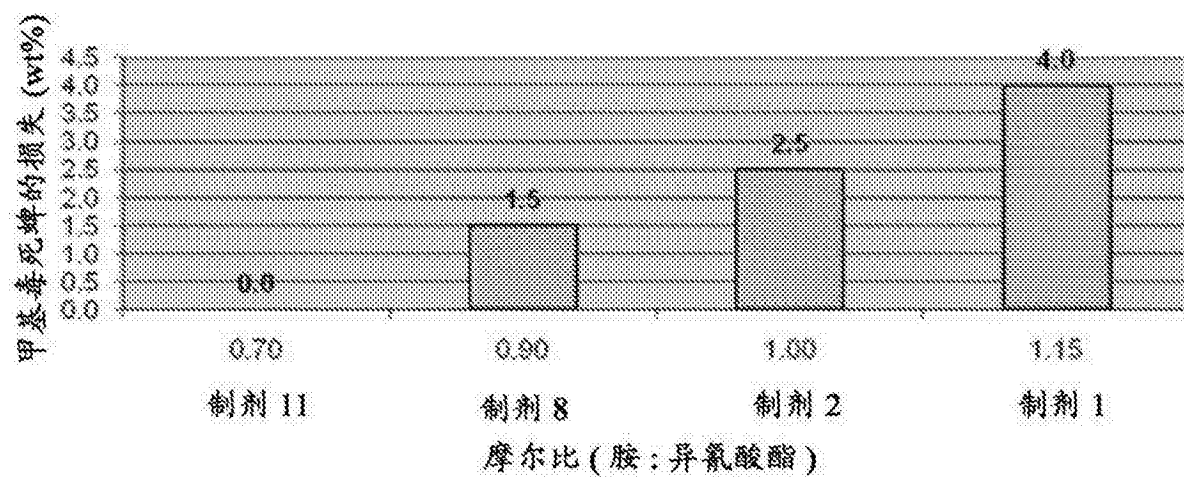


图1