



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103702560 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201280036726. X *A01N 43/56* (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 08. 16 *A01N 47/24* (2006. 01)

(30) 优先权数据 *A01P 1/00* (2006. 01)

11178120. 9 2011. 08. 19 EP *A01P 7/04* (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 01. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/065978 2012. 08. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/026757 EN 2013. 02. 28

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 C·索娃 G·P·多曼 M·奥伯曼

N·里迪格 K·克拉帕希

M·史密特 R·施蒂尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

A01N 25/28 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书28页

(54) 发明名称

用于稻田的配制剂

(57) 摘要

本发明涉及微胶囊、包含这些微胶囊的配制剂以及基于这些微胶囊防治稻田中的植物病原性有害物的方法。

1. 微胶囊, 其中
 - (i) 所述胶囊具有核 - 壳结构;
 - (ii) 在 25℃ 下至少 80% 的农药在所述核中溶于有机溶剂中;
 - (iii) 所述胶囊壳基于包含呈聚合形式的多官能异氰酸酯和多胺的聚氨酯; 和
 - (iv) 胶囊壳的重量相对于所述胶囊的重量的比率为 1 重量 % 至 20 重量 %。
2. 根据权利要求 1 的微胶囊, 其中所述胶囊的平均粒度为 0.5 μm 至 8 μm 。
3. 根据权利要求 1 或 2 的微胶囊, 其中所述溶剂包括至少一种非极性溶剂。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的微胶囊, 其额外在所述核中包含表面活性剂。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项的微胶囊, 其中至少一种囊封农药选自啮球果伞素杀真菌剂或羧酰胺杀真菌剂。
6. 根据权利要求 5 的微胶囊, 其中所述啮球果伞素为唑菌胺酯。
7. 根据权利要求 5 的微胶囊, 其中所述囊封羧酰胺杀真菌剂为氟唑菌酰胺。
8. 根据权利要求 5 的微胶囊, 其中所述囊封杀真菌剂为氟唑菌酰胺和唑菌胺酯的混合物。
9. 一种配制剂, 包含如权利要求 1-7 中任一项所定义的微胶囊和其他配制剂助剂。
10. 根据权利要求 8 的配制剂, 其进一步包含其他非囊封农药。
11. 根据权利要求 10 的配制剂, 其中所述囊封农药为唑菌胺酯且所述其他非囊封农药选自 bixafen、氟唑菌酰胺、isopyrazam、penflufen、吡噻菌胺、sedaxane、三环唑、稻瘟灵、氯环丙酰胺、氧唑菌、丙硫菌唑、噁醚唑、丙环唑、异噻菌胺、春雷素、氯环丙酰胺、噻菌灵和双氯氰菌胺。
12. 一种防治稻田中的植物病原性有害物的方法, 包括使用根据权利要求 9 或 10 的配制剂进行处理。
13. 一种增加稻田中的稻植物的健康的方法, 包括使用根据权利要求 9 或 10 的配制剂进行处理。
14. 根据权利要求 12 的方法, 其中所述有害物为植物病原性真菌。
15. 根据权利要求 12 的方法, 其中所述有害物为植物病原性昆虫。

用于稻田的配制剂

[0001] 本发明涉及微胶囊、包含这些微胶囊的配制剂和基于这些微胶囊的防治稻田中的植物病原性有害物的方法,其中

[0002] (i) 胶囊具有核-壳结构;

[0003] (ii) 至少 80% 的农药在 25℃ 下于核中溶于有机溶剂中;

[0004] (iii) 胶囊壳基于包含呈聚合形式的多官能异氰酸酯和多胺的聚氨酯;和

[0005] (iv) 胶囊壳重量相对于胶囊重量的比率为 1-20 重量 %。

[0006] 稻谷农药处理中的一个主要目的为实现所施加配制剂的农药试剂的靶向释放同时使其快速粘着至相应植物,从而避免农药试剂至环境中的不希望释放。后者可构成重大问题,这是因为一方面具有环境安全问题且失去农药试剂对抗土壤传播 (soil born) 的真菌和昆虫的保护,从而导致本领域迫切需要提供满足这些目的的专用配制剂。

[0007] 因此,本发明目的为提供用于处理稻田的配制剂,其提供农药试剂在要保护植物上的快速作用,由此防止显著释放至环境(水或土壤)中。

[0008] 这就以下事实而言尤其重要:若超过农药物质在水中的某些浓度,则许多农药可对水生有机体具有不希望的副作用。因此,在农药接触植物和相应有害物(例如有害真菌、有害昆虫)需要形成足够浓度以使得在能够有效防治有害物时,同时减小农药在水中的伴随释放将具有重大环境益处。

[0009] 本发明所面临的另一问题是需要改善植物的配制剂,一种通常且在下文称为“植物健康”的方法,尤其是稻植物。

[0010] 术语植物健康包括与有害物防治无关的各种植物改善。例如,可以提到的有利性能是改善的作物特性,包括出苗、作物产量、蛋白质含量、油含量、淀粉含量、更发育的根系(改善的根生长)、改善的应力耐受性(例如对于干旱、热、盐、UV、水、寒冷)、降低的乙烯(降低的产生和/或接收的抑制)、分蘖增加、植物高度增加、更大的叶片、更少的死基叶、更强的分蘖、更绿的叶色、色素含量、光合活性、需要更少的供给(如肥料或水)、需要更少的种子、更多产的分蘖、更早的开花、早期谷粒成熟度、更少的植物节(倒伏)、增加的嫩枝生长、提高的植物活力、增加的植物群丛以及早期和更好的萌发。

[0011] 该目的通过提供微胶囊解决,其中

[0012] (i) 胶囊具有核-壳结构;

[0013] (ii) 至少 80% 的农药在 25℃ 下于核中溶于有机溶剂中;

[0014] (iii) 胶囊壳基于包含呈聚合形式的多官能异氰酸酯和多胺的聚氨酯;和

[0015] (iv) 胶囊壳重量相对于胶囊重量的比率为 1-20 重量 %。

[0016] 优选地,农药重量相对于胶囊总重量的比率为 5-50 重量 %,优选 8-45 重量 %,更优选 25-35 重量 %。

[0017] 如上所述,核中至少 80 重量 %,优选至少 90 重量 % 的农药在 25℃ 下溶于有机溶剂中。

[0018] 术语“农药”是指至少一种选自杀真菌剂和杀虫剂的农药。还可使用来自上述种类中的两种或更多种农药的混合物。专家熟知该类农药,它们尤其可参见 Pesticide Manual,

第14版(2006), The British Crop Protection Council, London 或 e-Pesticide Manual V5.1, ISBN 978 1 901396 84 3。

[0019] 合适杀真菌剂为:

[0020] A) 呼吸抑制剂

[0021] - 配合物 III 在 Q_0 位点的抑制剂: 啉球果伞素类, 腈嘧菌酯 (azoxystrobin)、甲香菌酯 (coumethoxylstrobin)、丁香菌酯 (coumoxystrobin)、醚菌胺 (dimoxystrobin)、烯炔菌酯 (enestroburin)、烯炔菌胺 (fenaminstrobin)、fenoxystrobin/ 氟菌腈酯 (flufenoxystrobin)、氟嘧菌酯 (fluoxastrobin)、亚胺菌 (kresoxim-methyl)、叉氨苯酰胺 (metominostrobin)、炔醚菌胺 (orysastrobin)、啉氧菌酯 (picoxystrobin)、唑菌胺酯 (pyraclostrobin)、唑胺菌酯 (pyrametostrobin)、唑菌酯 (pyraoxystrobin)、炔菌酯 (trifloxystrobin)、2-[2-(2,5-二甲基苯氧基甲基)苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯和 2-(2-(3-(2,6-二氯苯基)-1-甲基亚烯丙基氨基氧甲基)苯基)-2-甲氧亚氨基-N-甲基乙酰胺和 pyribencarb、氧啉菌酯 (triclopyricarb)/chlorodincarb、噁唑酮菌 (famoxadone)、咪唑菌酮 (fenamidone);

[0022] - 配合物 III 在 Q_i 位点的抑制剂: 氰霜唑 (cyazofamid)、amisulbrom、2-甲基丙酸 [(3S,6S,7R,8R)-8-苄基-3-[(3-乙酰氧基-4-甲氧基吡啶-2-羰基)氨基]-6-甲基-4,9-二氧代-1,5-二氧杂壬环-7-基]酯、2-甲基丙酸 [(3S,6S,7R,8R)-8-苄基-3-[[3-(乙酰氧基甲氧基)-4-甲氧基吡啶-2-羰基]氨基]-6-甲基-4,9-二氧代-1,5-二氧杂壬环-7-基]酯、2-甲基丙酸 [(3S,6S,7R,8R)-8-苄基-3-[(3-异丁氧基羰氧基-4-甲氧基吡啶-2-羰基)氨基]-6-甲基-4,9-二氧代-1,5-二氧杂壬环-7-基]酯、2-甲基丙酸 [(3S,6S,7R,8R)-8-苄基-3-[[3-(1,3-苯并二氧戊环-5-基甲氧基)-4-甲氧基吡啶-2-羰基]氨基]-6-甲基-4,9-二氧代-1,5-二氧杂壬环-7-基]酯;

[0023] - 配合物 II 的抑制剂 (例如羧酰胺): 麦锈灵 (benodanil)、bixafen、啉酰菌胺 (boscalid)、萎锈灵 (carboxin)、呋菌胺 (fenfuram)、氟吡菌酰胺 (fluopyram)、氟酰胺 (flutolanil)、氟唑菌酰胺 (fluxapyroxad)、呋吡唑灵 (furametpyr)、isopyrazam、丙氧灭锈胺 (mepronil)、氧化萎锈灵 (oxycarboxin)、penflufen、吡噻菌胺 (penthiopyrad)、sedaxane、叶枯酞 (tecloftalam)、溴氟唑菌 (thifluzamide)、N-(4'-三氟甲硫基联苯-2-基)-3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺、N-(2-(1,3,3-三甲基丁基)苯基)-1,3-二甲基-5-氟-1H-吡唑-4-甲酰胺、N-[9-(二氯亚甲基)-1,2,3,4-四氢-1,4-甲撑萘-5-基]-3-(二氟甲基)-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺;

[0024] - 其它呼吸抑制剂 (例如配合物 I, 去偶剂): 二氟林 (diflumerim)、(5,8-二氟喹啉啉-4-基)-{2-[2-氟-4-(4-三氟甲基吡啶-2-基氧基)-苯基]乙基}胺; 硝基苯基衍生物: 乐杀螨 (binapacryl)、敌螨通 (dinobuton)、敌螨普 (dinocap)、氟啉胺 (fluazinam); 啉菌胺 (ferimzone); 有机金属化合物; ametocetradin; 和硅噻菌胺 (silthiofam);

[0025] B) 甾醇生物合成抑制剂 (SBI 杀真菌剂)

[0026] -C14 去甲基化抑制剂 (DMI 杀真菌剂): 三唑类: 戊环唑 (azaconazole)、双苯三唑醇 (bitertanol)、糠菌唑 (bromuconazole)、环唑醇 (cyproconazole)、噁醚唑 (difenoconazole)、烯唑醇 (diniconazole)、精烯唑醇 (diniconazole-M)、氧唑菌 (epoxiconazole)、腈苯唑 (fenbuconazole)、喹唑菌酮 (fluquinconazole)、

氟硅唑 (flusilazole)、粉唑醇 (flutriafol)、己唑醇 (hexaconazole)、酰胺唑 (imibenconazole)、环戊唑醇 (ipconazole)、环戊唑菌 (metconazole)、腈菌唑 (myclobutanil)、oxpoconazole、多效唑 (paclobutrazole)、戊菌唑 (penconazole)、丙环唑 (propiconazole)、丙硫菌唑 (prothioconazole)、硅氟唑 (simeconazole)、戊唑醇 (tebuconazole)、氟醚唑 (tetraconazole)、三唑酮 (triadimefon)、唑菌醇 (triadimenol)、戊叉唑菌 (triticonazole)、烯效唑 (uniconazole); 咪唑类: 烯菌灵 (imazalil)、稻瘟酯 (pefurazoate)、丙氯灵 (prochloraz)、氟菌唑 (triflumizol); 嘧啶类、吡啶类和哌嗪类: 异嘧菌醇 (fenarimol)、氟苯嘧啶醇 (nuarimol)、啉斑脒 (pyrifenox)、噻氨灵 (triforine);

[0027] - δ 14- 还原酶抑制剂: 4- 十二烷基 -2, 6- 二甲基吗啉 (aldimorph)、吗菌灵 (dodemorph)、吗菌灵乙酸酯 (dodemorph-acetate)、丁苯吗啉 (fenpropimorph)、克啉菌 (tridemorph)、苯锈啉 (fenpropidin)、粉病灵 (piperalin)、螺~~噻~~茂胺 (spiroxamine);

[0028] - 3- 酮基还原酶抑制剂: 环酰菌胺 (fenhexamid);

[0029] C) 核酸合成抑制剂

[0030] - 苯基酰胺或酰基氨基酸杀真菌剂: 苯霜灵 (benalaxyl)、精苯霜灵 (benalaxyl-M)、kiralaxyl、甲霜灵 (metalaxyl)、精甲霜灵 (metalaxyl-M) (mefenoxam)、甲呋酰胺 (ofurace)、~~噻~~霜灵 (oxadixyl);

[0031] - 其它: 土菌消 (hymexazole)、异噻菌酮 (octhilinone)、恶唑酸 (oxolinic acid)、磺嘧菌灵 (bupirimate)、5- 氟胞嘧啶、5- 氟 -2-(对甲苯基甲氧基) 嘧啶 -4- 胺、5- 氟 -2-(4- 氟苯基甲氧基) 嘧啶 -4- 胺;

[0032] D) 细胞分裂和细胞骨架抑制剂

[0033] - 微管蛋白抑制剂, 如苯并咪唑类、托布津类 (thiophanate): 苯菌灵 (benomyl)、多菌灵 (carbendazim)、麦穗宁 (fuberidazole)、涕必灵 (thiabendazole)、甲基托布津 (thiophanate-methyl); 三唑并嘧啶类: 5- 氯 -7-(4- 甲基哌啶 -1- 基) -6-(2, 4, 6- 三氟苯基) -[1, 2, 4] 三唑并 [1, 5a] 嘧啶;

[0034] - 其它细胞分裂抑制剂: 乙霉威 (diethofencarb)、噻唑菌胺 (ethaboxam)、戊菌隆 (pencycuron)、氟吡菌胺 (fluopicolide)、苯酰菌胺 (zoxamide)、苯菌酮 (metrafenone)、pyrifenone;

[0035] E) 氨基酸和蛋白合成抑制剂

[0036] - 蛋氨酸合成抑制剂 (苯胺基嘧啶类): 环丙嘧啶 (cyprodinil)、嘧菌胺 (mepaniprim)、二甲嘧菌胺 (pyrimethanil);

[0037] - 蛋白合成抑制剂: 灭瘟素 (blasticidin-S)、春雷素 (kasugamycin)、水合春雷素 (kasugamycin hydrochloride-hydrate)、米多霉素 (mildiomycin)、链霉素 (streptomycin)、土霉素 (oxytetracyclin)、多氧霉素 (polyoxine)、井冈霉素 (validamycin A);

[0038] F) 信号传导抑制剂

[0039] - MAP/ 组胺酸激酶抑制剂: 氟菌安 (fluoroimid)、异丙定 (iprodione)、杀菌利 (procymidone)、烯菌酮 (vinclozolin)、拌种咯 (fenpiclonil)、氟~~噻~~菌 (fludioxonil);

- [0040] -G 蛋白抑制剂:喹氧灵 (quinoxifen);
- [0041] G) 类脂和膜合成抑制剂
- [0042] - 磷脂生物合成抑制剂:克瘟散 (edifenphos)、异稻瘟净 (iprobenfos)、定菌磷 (pyrazophos)、稻瘟灵 (isoprothiolane);
- [0043] - 类脂过氧化:氯硝胺 (dicloran)、五氯硝基苯 (quintozene)、四氯硝基苯 (tecnazene)、甲基立枯磷 (tolclofos-methyl)、联苯、地茂散 (chloroneb)、氯唑灵 (etridiazole);
- [0044] - 磷脂生物合成和细胞壁沉积:烯酰吗啉 (dimethomorph)、氟吗啉 (flumorph)、双炔酰菌胺 (mandiproamid)、丁吡吗啉 (pyrimorph)、苯噻菌胺 (benthiavalicarb)、异丙菌胺 (iprovalicarb)、valifenalate 和 N-(1-(1-(4- 氰基苯基) 乙磺酰基) 丁-2- 基) 氨基甲酸 (4- 氟苯基) 酯;
- [0045] - 影响细胞膜渗透性的化合物和脂肪酸:百维灵 (propamocarb)、霜霉威盐酸盐 (propamocarb-hydrochlorid);
- [0046] H) 具有多位点作用的抑制剂
- [0047] - 无机活性物质;
- [0048] - 有机氯化物 (例如邻苯二甲酰亚胺类、磺酰胺类、氯代腈类):敌菌灵 (anilazine)、抑菌灵 (dichlofluanid)、双氯酚 (dichlorophen)、磺菌胺 (flusulfamide)、六氯苯 (hexachlorobenzene)、五氯酚 (pentachlorophenole) 及其盐、四氯苯酞 (phthalide)、对甲抑菌灵 (tolylfluanid)、N-(4- 氯-2- 硝基苯基)-N- 乙基-4- 甲基苯磺酰胺;
- [0049] - 胍类及其它:胍、多果定 (dodine)、双胍盐 (guazatine)、双胍辛胺 (guazatine-acetate)、双胍辛醋酸盐 (iminooctadine)、双胍辛胺三乙酸盐 (iminooctadine-triacetate)、双八胍盐 (iminooctadine tris(albesilate));
- [0050] I) 细胞壁合成抑制剂
- [0051] - 葡聚糖合成抑制剂:井冈霉素 (validamycin)、多氧霉素 (polyoxin B);黑色素合成抑制剂:咯喹酮 (pyroquilon)、三环唑 (tricyclazole)、氯环丙酰胺 (carpropamid)、双氯氰菌胺 (dicyclomet)、氰菌胺 (fenoxanil);
- [0052] J) 植物防御诱导剂
- [0054] - 噻二唑素 (acibenzolar-S-methyl)、噻菌灵 (probenazole)、异噻菌胺 (isotianil)、噻酰菌胺 (tiadinil)、调环酸钙 (prohexadione-calcium);磷酸酯类;
- [0055] K) 未知作用模式:
- [0056] - 灭螨蚧 (chinomethionat)、环氟菌胺 (cyflufenamid)、清菌脲 (cymoxanil)、咪菌威 (debacarb)、哒菌清 (diclomezine)、野燕枯 (difenzoquat)、野燕枯甲基硫酸酯 (difenzoquat-methylsulfate)、胺苯吡菌酮 (fenpyrazamine)、氟联苯菌 (flumetover)、磺菌胺 (flusulfamide)、flutianil、磺菌威 (methasulfocarb)、氯草定 (nitrapyrin)、异丙消 (nitrothal-isopropyl)、丙氧喹啉 (proquinazid)、tebufloquin、叶枯酞 (tecloftalam)、唑菌嗪 (triazoxide)、2- 丁氧基-6- 碘-3- 丙基苯并吡喃-4- 酮、N-(环丙基甲氧亚氨基-(6- 二氟甲氧基-2,3- 二氟苯基) 甲基)-2- 苯基乙酰胺、N'-(4-(4- 氯-3- 三氟甲基苯氧基)-2,5- 二甲基苯基)-N- 乙基-N- 甲基甲脒、

N'-(4-(4-氟-3-三氟甲基苯氧基)-2,5-二甲基苯基)-N-乙基-N-甲基甲脒、N'-(2-甲基-5-三氟甲基-4-(3-三甲基硅烷基丙氧基)苯基)-N-乙基-N-甲基甲脒、N'-(5-二氟甲基-2-甲基-4-(3-三甲基硅烷基丙氧基)苯基)-N-乙基-N-甲基甲脒、2-{1-[2-(5-甲基-3-三氟甲基吡唑-1-基)乙酰基]哌啶-4-基}噻唑-4-甲酸甲基-(1,2,3,4-四氢萘-1-基)酰胺、2-{1-[2-(5-甲基-3-三氟甲基吡唑-1-基)乙酰基]哌啶-4-基}噻唑-4-甲酸甲基-(R)-1,2,3,4-四氢萘-1-基酰胺、1-[4-[4-[5-(2,6-二氟苯基)-4,5-二氢-3-异噻唑基]-2-噻唑基]-1-哌啶基]-2-[5-甲基-3-(三氟甲基)-1H-吡唑-1-基]甲基酮、甲氧基乙酸 6-叔丁基-8-氟-2,3-二甲基喹啉-4-基酯、N-甲基-2-{1-[5-甲基-3-三氟甲基-1H-吡唑-1-基)乙酰基]哌啶-4-基}-N-[(1R)-1,2,3,4-四氢萘-1-基]-4-噻唑甲酰胺、3-[5-(4-甲基苯基)-2,3-二甲基异噻唑烷-3-基]吡啶、3-[5-(4-氯苯基)-2,3-二甲基异噻唑烷-3-基]吡啶(啉菌噻唑(pyrisoxazole))、N-(6-甲氧基吡啶-3-基)环丙烷甲酰胺、5-氯-1-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)-2-甲基-1H-苯并咪唑、2-(4-氯苯基)-N-[4-(3,4-二甲氧基苯基)异噻唑-5-基]-2-丙-2-炔氧基乙酰胺。

[0057] L) ;

[0058] 合适的杀虫剂为

[0059] -有机(硫代)磷酸酯:高灭磷(acephate)、啉啶磷(azamethiphos)、谷硫磷(azinphos-methyl)、毒死蜱(chlorpyrifos)、甲基毒死蜱(chlorpyrifos-methyl)、毒虫畏(chlorfenvinphos)、二嗪农(diazinon)、敌敌畏(dichlorvos)、百治磷(dicrotophos)、乐果(dimethoate)、乙拌磷(disulfoton)、乙硫磷(ethion)、杀螟松(fenitrothion)、倍硫磷(fenthion)、异噻唑磷(isoxathion)、马拉硫磷(malathion)、甲胺磷(methamidophos)、杀扑磷(methidathion)、甲基对硫磷(methyl-parathion)、速灭磷(mevinphos)、久效磷(monocrotophos)、砒吸磷(oxydemeton-methyl)、对氧磷(paraoxon)、一六零五(parathion)、稻丰散(phenthoate)、伏杀硫磷(phosalone)、亚胺硫磷(phosmet)、磷胺(phosphamidon)、甲拌磷(phorate)、辛硫磷(phoxim)、虫螨磷(pirimiphos-methyl)、丙溴磷(profenofos)、丙硫磷(prothiofos)、田乐磷(sulprophos)、杀虫威(tetrachlorvinphos)、特丁磷(terbufos)、三唑磷(triazophos)、敌百虫(trichlorfon) ;

[0060] -氨基甲酸酯类:棉铃威(alanycarb)、涕灭威(aldicarb)、噁虫威(bendiocarb)、丙硫克百威(benfuracarb)、甲萘威(carbaryl)、虫螨威(carbofuran)、丁硫克百威(carbosulfan)、双氧威(fenoxycarb)、呋线威(furathiocarb)、灭虫威(methiocarb)、灭多虫(methomyl)、甲氧叉威(oxamyl)、抗蚜威(pirimicarb)、残杀威(propoxur)、硫双威(thiodicarb)、啉蚜威(triazamate) ;

[0061] -合成除虫菊酯类:丙烯除虫菊(allethrin)、氟氯菊酯(bifenthrin)、氟氯氰菊酯(cyfluthrin)、(RS) 氯氟氰菊酯(cyhalothrin)、苯醚氰菊酯(cyphenothrin)、氯氰菊酯(cypermethrin)、甲体氯氰菊酯(alpha-cypermethrin)、乙体氯氰菊酯(beta-cypermethrin)、己体氯氰菊酯(zeta-cypermethrin)、溴氰菊酯(deltamethrin)、

高氰戊菊酯 (esfenvalerate)、醚菊酯 (etofenprox)、甲氰菊酯 (fenpropathrin)、杀灭菊酯 (fenvalerate)、咪炔菊酯 (imiprothrin)、氯氟氰菊酯 (lambda-cyhalothrin)、氯菊酯 (permethrin)、炔酮菊酯 (prallethrin)、除虫菊酯 (pyrethrin) I 和 II、灭虫菊 (resmethrin)、灭虫硅醚 (silafuofen)、氟胺氰菊酯 (tau-fluvalinate)、七氟菊酯 (tefluthrin)、胺菊酯 (tetramethrin)、四溴菊酯 (tralomethrin)、四氟菊酯 (transfluthrin)、丙氟菊酯 (profluthrin)、四氟甲醚菊酯 (dimefluthrin)、flucythrinate ;

[0062] - 昆虫生长调节剂 : a) 几丁质合成抑制剂 : 苯甲酰脲类 : 定虫隆 (chlorfluazuron)、灭蝇胺 (cyramazin)、氟脲杀 (diflubenzuron)、氟螨脲 (flucycloxuron)、氟虫脲 (flufenoxuron)、氟铃脲 (hexaflumuron)、氟丙氧脲 (lufenuron)、双苯氟脲 (novaluron)、伏虫隆 (teflubenzuron)、杀虫隆 (triflumuron) ; 噻嗪酮 (buprofezin)、噁茂醚 (diofenolan)、噻螨酮 (hexythiazox)、特苯噁唑 (etoxazole)、四螨嗪 (clofentazine) ; b) 蜕皮激素拮抗剂 : 特丁苯酰肼 (halofenozide)、甲氧苯酰肼 (methoxyfenozide)、双苯酰肼 (tebufenozide)、艾扎丁 (azadirachtin) ; c) 保幼激素类似物 : 蚊蝇醚 (pyriproxyfen)、蒙五一五 (methoprene)、双氧威 (fenoxycarb) ; d) 类脂生物合成抑制剂 : 螺螨酯 (spirodiclofen)、螺甲螨酯 (spiromesifen)、螺虫乙酯 (spirotetramat) ;

[0063] - 烟碱受体激动剂 / 拮抗剂化合物 : 噻虫胺 (clothianidin)、呋虫胺 (dinotefuran)、吡虫啉 (imidacloprid)、噻虫嗪 (thiamethoxam)、硝胺烯啶 (nitenpyram)、吡虫清 (acetamiprid)、噻虫啉 (thiacloprid)、1-(2-氯噻唑-5-基甲基)-2-硝酰亚氨基 (nitrimino)-3,5-二甲基-[1,3,5]三嗪烷 (triazinane) ;

[0064] - GABA 拮抗剂化合物 : 硫丹 (endosulfan)、乙虫清 (ethiprole)、锐劲特 (fipronil)、氟吡唑虫 (vaniliprole)、pyrafluprole、pyriprole、5-氨基-1-(2,6-二氯-4-甲基苯基)-4-亚磺酰氨酰基 (sulfinamoyl)-1H-吡唑-3-甲硫羟酸酰胺 ;

[0065] - 大环内酯杀虫剂 : 齐墩螨素 (abamectin)、甲氨基阿维菌素 (emamectin)、米尔螨素 (milbemectin)、lepimectin、艾克敌 105 (spinosad)、乙基多杀菌素 (spinetoram) ;

[0066] - 线粒体电子传输抑制剂 (METI) I 杀螨剂 : 啞螨醚 (fenazaquin)、啞螨酮 (pyridaben)、吡螨胺 (tebufenpyrad)、啞虫酰胺 (tolfenpyrad)、啞虫胺 (flufenerim) ;

[0067] - METI II 和 III 化合物 : 灭螨醌 (acequinocyl)、fluacyprim、灭蚁脲 (hydramethylnon) ;

[0068] - 去偶剂 : 氟啉虫清 (chlorfenapyr) ;

[0069] - 氧化磷酸化抑制剂 : 三环锡 (cyhexatin)、杀螨硫隆 (diafenthiuron)、杀螨锡 (fenbutatin oxide)、克螨特 (propargite) ;

[0070] - 蜕皮干扰剂化合物 : 灭蝇胺 (cryomazin) ;

[0071] - 混合功能氧化酶抑制剂 : 增效醚 (piperonyl butoxide) ;

[0072] - 钠通道阻断剂 : 噁二唑虫 (indoxacarb)、氰氟虫胺 (metaflumizone) ;

[0073] - 其他 : benclotiaz、联苯肼酯 (bifenazate)、杀螟丹 (cartap)、氟啉虫酰胺 (flonicamid)、啞虫丙醚 (pyridalyl)、拒嗪酮 (pymetrozine)、硫、硫环杀 (thiocyclam)、

氟虫酰胺 (flubendiamide)、氯虫酰胺 (chloranthraniliprole)、cyazypyr (HGW86)、cyenopyrafen、吡氟硫磷 (flupyrazofos)、丁氟螨酯 (cyflumetofen)、amidoflumet、imicyafos、双三氟虫脒 (bistrifluron) 和 pyrifluquinazon。

[0074] 囊封农药包含上述农药中的至少一种,其作为一种或多种杀真菌剂和 / 或一种或多种杀虫剂或一种或多种杀真菌剂和 / 或一种或多种杀虫剂的混合物。

[0075] 优选杀虫剂为合成除虫菊酯类,优选丙烯除虫菊、氟氯菊酯、氟氯氰菊酯、(RS) 氯氟氰菊酯、氯氰菊酯、甲体氯氰菊酯、乙体氯氰菊酯、己体氯氰菊酯、溴氰菊酯、高氰戊菊酯、甲氰菊酯、杀灭菊酯、咪炔菊酯、氯氟氰菊酯、氯菊酯、炔酮菊酯、除虫菊酯 I 和 II、灭虫菊、氟胺氰菊酯、七氟菊酯、胺菊酯、四溴菊酯、四氟菊酯、丙氟菊酯、四氟甲醚菊酯和 flucythrinate。优选合成除虫菊酯为 flucythrinate。

[0076] 同样优选的杀虫剂为烟碱受体激动剂 / 拮抗剂化合物,其中优选吡虫啉、吡虫清、噻虫啉、硝胺烯啶、噻虫胺、噻虫嗪和呋虫胺。

[0077] 同样优选的杀虫剂为昆虫生长调节剂,其中优选氟脲杀、伏虫隆、定虫隆、氟虫脒、氟铃脒、杀虫隆、氟丙氧脒,更优选伏虫隆和氟虫脒。

[0078] 同样优选的杀虫剂为大环内酯杀虫剂,其中优选 lepimectin、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、齐墩螨素、米尔螨素。

[0079] 另一同样优选的杀虫剂为氟啉虫清。

[0080] 另一同样优选的杀虫剂为氰氟虫胺。

[0081] 另一同样优选的杀虫剂为锐劲特。

[0082] 另一同样优选的杀虫剂为 rynaxypyr (chloranthraniliprole)。

[0083] 更优选的杀虫剂为烟碱受体激动剂 / 拮抗剂化合物,其中优选吡虫啉、吡虫清、噻虫啉、硝胺烯啶、噻虫胺、噻虫嗪和呋虫胺。

[0084] 同样更优选的杀虫剂为昆虫生长调节剂,其中优选氟脲杀、伏虫隆、定虫隆、氟虫脒、氟铃脒、杀虫隆、氟丙氧脒,更优选伏虫隆和氟虫脒。

[0085] 同样更优选的杀虫剂为大环内酯杀虫剂,其中优选 lepimectin、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、齐墩螨素、米尔螨素。

[0086] 另一同样更优选的杀虫剂为氟啉虫清。

[0087] 另一同样更优选的杀虫剂为氰氟虫胺。

[0088] 另一同样更优选的杀虫剂为锐劲特。

[0089] 另一同样更优选的杀虫剂为 rynaxypyr (chloranthraniliprole)。

[0090] 在一个优选实施方案中,囊封农药包含一种或多种杀真菌剂。

[0091] 优选地,囊封农药包含一种或多种选自以下的农药:嗜球果伞素杀真菌剂,例如腈嘧菌酯、甲香菌酯、丁香菌酯、醚菌胺、烯炔菌酯、烯炔菌胺、fenoxystrobin/ 氟菌螨酯、氟嘧菌酯、亚胺菌、叉氨苯酰胺、肟醚菌胺、啉氧菌酯、唑菌胺酯、唑胺菌酯、唑菌酯、肟菌酯、2-[2-(2,5-二甲基苯氧基甲基)苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯和 2-(2-(3-(2,6-二氯苯基)-1-甲基亚烯丙基氨基氧甲基)苯基)-2-甲氧亚氨基-N-甲基乙酰胺,选自以下的羧酰胺杀真菌剂:麦锈灵、bixafen、啉醚菌胺、萎锈灵、呋菌胺、氟吡菌酰胺、氟酰胺、氟唑菌酰胺、呋吡唑灵、isopyrazam、丙氧灭锈胺、氧化萎锈灵、penflufen、吡噻菌胺、sedaxane、叶枯酞、溴氟唑菌、N-(4'-三氟甲硫基联苯-2-基)-3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲

酰胺、N-(2-(1,3,3-三甲基丁基)苯基)-1,3-二甲基-5-氟-1H-吡唑-4-甲酰胺、N-[9-(二氯亚甲基)-1,2,3,4-四氢-1,4-甲撑萘-5-基]-3-(二氟甲基)-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺,唑类,例如戊环唑、双苯三唑醇、糠菌唑、环唑醇、噁醚唑、烯唑醇、精烯唑醇、氧唑菌、腈苯唑、啞唑菌酮、氟硅唑、粉唑醇、己唑醇、酰胺唑、环戊唑醇、环戊唑菌、腈菌唑、oxpoconazole、多效唑、戊菌唑、丙环唑、丙硫菌唑、硅氟唑、戊唑醇、氟醚唑、三唑酮、唑菌醇、戊叉唑菌、烯效唑,和各种活性物质,例如三环唑、稻瘟灵和氯环丙酰胺。

[0092] 在一个更优选实施方案中,囊封农药包含嗜球果伞素杀真菌剂,其中优选腈啞菌酯、甲香菌酯、丁香菌酯、醚菌胺、烯肟菌酯、烯肟菌胺、fenoxystrobin/氟菌啞酯、氟啞菌酯、叉氨苯酰胺、肟醚菌胺、啞氧菌酯、唑菌胺酯、唑胺菌酯、唑菌酯、肟菌酯,更优选唑胺菌酯、啞氧菌酯、氟啞菌酯,最优选唑菌胺酯。

[0093] 在另一更优选实施方案中,囊封农药包含唑类杀真菌剂,其中优选戊环唑、双苯三唑醇、糠菌唑、环唑醇、噁醚唑、烯唑醇、精烯唑醇、氧唑菌、腈苯唑、啞唑菌酮、氟硅唑、粉唑醇、己唑醇、酰胺唑、环戊唑醇、环戊唑菌、腈菌唑、oxpoconazole、多效唑、戊菌唑、丙环唑、丙硫菌唑、硅氟唑、戊唑醇、氟醚唑、三唑酮、唑菌醇、戊叉唑菌、烯效唑,更优选氧唑菌、丙硫菌唑、噁醚唑和丙环唑,最优选氧唑菌、丙硫菌唑、噁醚唑、丙环唑,极其优选氧唑菌。

[0094] 在另一更优选实施方案中,囊封农药包含羧酰胺类杀真菌剂,其中优选 bixafen、氟唑菌酰胺、isopyrazam、penflufen、吡噻菌胺、sedaxane、N-(4'-三氟甲硫基联苯-2-基)-3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺、N-(2-(1,3,3-三甲基丁基)苯基)-1,3-二甲基-5-氟-1H-吡唑-4-甲酰胺和 N-[9-(二氯亚甲基)-1,2,3,4-四氢-1,4-甲撑萘-5-基]-3-(二氟甲基)-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺,更优选 bixafen、氟唑菌酰胺、isopyrazam、penflufen、吡噻菌胺和 sedaxane,最优选氟唑菌酰胺。

[0095] 在另一更优选实施方案中,囊封农药包含三环唑、稻瘟灵、氰菌胺、双氯氰菌胺、春雷素或氯环丙酰胺,更优选三环唑、三环唑或稻瘟灵。

[0096] 最优选囊封农药为唑菌胺酯或氟唑菌酰胺,其中最优选唑菌胺酯。

[0097] 如上所述,还可囊封农药的混合物。优选唑菌胺酯和上述农药中的至少一种的混合物。

[0098] 最优选混合物为表 1 中所述的下列二元混合物。

[0099] 表 1

[0100]

编号	化合物 I	化合物 II
M-1.	唑菌胺酯	氟唑菌酰胺
M-2.	唑菌胺酯	三环唑
M-3.	唑菌胺酯	稻瘟灵
M-4.	唑菌胺酯	氯环丙酰胺

M-5.	唑菌胺酯	氧唑菌
M-6.	唑菌胺酯	氰菌胺
M-7.	唑菌胺酯	双氯氰菌胺
M-8.	唑菌胺酯	春雷素

[0101] 表 1 的混合物通常以化合物 I 与组分 II 的重量比为 500:1 至 1:500, 优选 100:1 至 1:100, 更优选 50:1 至 1:50, 甚至更优选 20:1 至 1:20, 尤其优选 10:1 至 1:10, 尤其是 5:1 至 1:5 包含活性物质。

[0102] 在一个极其优选的实施方案中, 囊封农药为唑菌胺酯、氟唑菌酰胺和混合物 M-1、M-2、M3 和 M4, 其中在此子组中, 优选唑菌胺酯、氟唑菌酰胺和混合物 M-1、M-2, 更优选唑菌胺酯、氟唑菌酰胺和混合物 M-1, 最优选唑菌胺酯。

[0103] 囊封农药占配制剂的 1% 至 40%, 优选 2% 至 25%, 甚至更优选 8% 至 15%。若配制剂中存在囊封活性成分和其他非囊封活性成分的混合物, 则配制剂含有 1% 至 30% 囊封活性成分和 1% 至 30% 非囊封活性成分, 优选 2% 至 15% 囊封活性成分和 2% 至 25% 非囊封活性成分, 甚至更优选 5% 至 15% 囊封活性成分和 5% 至 20% 非囊封活性成分。

[0104] 胶囊的平均粒度 (借助光散射获得的 z -平均值; 优选 $D[4, 3]$ 平均值) 为 $0.5 \mu\text{m}$ 至 $50 \mu\text{m}$, 优选 $0.5 \mu\text{m}$ 至 $10 \mu\text{m}$, 更优选 $2 \mu\text{m}$ 至 $10 \mu\text{m}$, 尤其是 $5 \mu\text{m}$ 至 $10 \mu\text{m}$, 极其优选 $6 \mu\text{m}$ 至 $10 \mu\text{m}$ 。

[0105] 根据文献中所记载的标准测量方法使用 Malvern 粒度仪 3600E 型或 Malvern Mastersizer2000 来测定微胶囊分散体的粒度。 $D[v, 0.1]$ 值意指 10% 的颗粒的粒度 (根据平均体积) 达到该值。相应地, $D[v, 0.5]$ 意指 50% 的颗粒的粒度 (根据平均体积) 小于 / 等于该值, 且 $D[v, 0.9]$ 意指 90% 的颗粒的粒度 (根据平均体积) 小于 / 等于该值。范围值 (span value) 源自差 $D[v, 0.9] - D[v, 0.1]$ 与 $D[v, 0.5]$ 的商。 $D[4.3]$ 值为重量平均值。

[0106] 胶囊核的溶剂包括至少一种非极性溶剂 (根据定义, 意指一种或多种非极性溶剂)、一种或多种非极性溶剂与极性溶剂的混合物。极性溶剂为在 25°C 下于水中的溶解度为至少 5 重量 % 的溶剂。非极性溶剂为在 25°C 下于水中的溶解度小于 5 重量 % 的溶剂。

[0107] 合适非极性溶剂为在室温下于水中的溶解度 $<0.1\%$ (w/w) 且馏程为 130°C 至 300°C 的 C_8 - C_{11} 芳族石油衍生物 (芳族烃) (可以下列商标名称购自 ExxonMobil 或 BP: **Solvesso®** 100、**Solvesso®** 150、**Solvesso®** 200、30 **Solvesso®** 150ND、**Solvesso®** 200ND、**Aromat®** 150、**Aromat®** 200、**Hydrosol®** A200、**Hydrosol®** A230/270、**Caromax®** 20、**Caromax®** 28、**Aromat®** K150、**Aromat®** K200、**Shellsol®** A150、**Shellsol®** A100、**Fin®** FAS-TX150、**Fin®** FAS-TX200); 植物油, 例如椰油、棕榈仁油、棕榈油、大豆油、菜籽油、玉米油和上述油的甲基或乙基酯; 烃, 例如闪点在 40°C 与 250°C 之间且馏程在 150°C 与 450°C 之间的芳族贫烃 (aromatic depleted)、链烷烃、异链烷烃、环烷烃; 酯, 例如类萜酯 (例如乙酸异冰片基酯)、乙酸苄基酯、苯甲酸苄基酯、苯甲酸丁酯、乙酸 2-乙氧基丙基酯、甲基丙二醇乙酸酯

(methyl proxitol acetate); 磷酸三丁基酯; 和酰胺, 例如 N, N- 二烷基烷基酰胺, 优选脂肪酸二甲基酰胺, 更优选 N, N- 二甲基辛酰胺和 / 或 N, N- 二甲基癸酰胺 (混合物可购自 P. C. Hall 公司的 **Hallcomide®** M8-10、Cognis 的 **Agnique®** KE3658、Clariant 的 **Genagen®** 4166) 和 N- 辛基 -2- 吡咯烷酮 (NOP)。

[0108] 极性溶剂的实例为茴香醚; 亚砷, 例如二甲亚砷 (DMSO); 和内酯, 例如 γ -丁内酯 (GBL); N- 乙基 -2- 吡咯烷酮 (NEP); 和 N- 十二烷基吡咯烷酮; 酮, 例如 2-庚酮、环己酮、苯乙酮和苯乙酮衍生物 (例如 4-甲氧基苯乙酮); 和醇, 例如环己醇、苄基醇、二丙酮醇 (例如 4-羟基 -4- 甲基 -2- 戊酮)、正辛醇、2- 乙基己醇; 和二酯, 例如戊二酸二甲基酯和琥珀酸二甲基酯和己二酸二甲基酯的混合物 (可购自 Rhodia 的 **Rhodiasolv®** RPDE) 或戊二酸二异丁基酯和琥珀酸二异丁基酯和己二酸二异丁基酯的混合物; 和二醇和衍生物, 例如丙二醇单甲基醚乙酸酯、二丙二醇单甲基醚、丙二醇单苯基醚; 和碳酸亚烷基酯, 例如碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯; 和吡咯烷酮、衍生物, 例如 N- 乙基吡咯烷酮; 和乳酸酯, 例如乳酸正丙基酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸异丙基酯、乳酸丁酯, 其可以商品名 **PURASOLV®** NPL、**PURASOLV®** ML、**PURASOLV®** EL、**PURASOLV®** IPL、**PURASOLV®** BL 购得, 或选自至少两种上述溶剂的混合物。

[0109] 优选地, 胶囊核的溶剂包括一种或多种非极性溶剂。

[0110] 优选非极性溶剂为如下合适非极性溶剂: 在室温下于水中的溶解度 $<0.1\%$ (w/w) 且馏程为 130°C 至 300°C 的 C_8 - C_{11} 芳族石油衍生物 (芳族烃); 植物油, 例如椰油、棕榈仁油、棕榈油、大豆油、菜籽油、玉米油和上述油的甲基或乙基酯; 烃, 例如闪点在 40°C 与 250°C 之间且馏程在 150°C 与 450°C 之间的芳族贫烃、链烷烃、异链烷烃、环烷烃; 和酰胺, 例如 N, N- 二烷基烷基酰胺, 优选脂肪酸二甲基酰胺, 更优选 N, N- 二甲基辛酰胺和 / 或 N, N- 二甲基癸酰胺。其他优选非极性溶剂为类萜酸的酯, 例如乙酸异冰片基酯。

[0111] 更优选非极性溶剂为在室温下于水中的溶解度 $<0.1\%$ (w/w) 且馏程为 130°C 至 300°C 的 C_8 - C_{11} 芳族石油衍生物 (芳族烃); 烃, 例如闪点在 40°C 与 250°C 之间且馏程在 150°C 与 450°C 之间的芳族贫烃、链烷烃、异链烷烃、环烷烃; 和酰胺, 例如 N, N- 二烷基烷基酰胺, 优选脂肪酸二甲基酰胺, 更优选 N, N- 二甲基辛酰胺和 / 或 N, N- 二甲基癸酰胺。

[0112] 溶剂的所需量取决于所选溶剂的性质和意欲囊封于其中的一种或多种活性成分的溶解度。例如, 合适量为 0.1% w/w 至 40% w/w, 更优选 5% w/w 至 25% w/w, 甚至更优选 8% w/w 至 15% w/w。溶剂的所有浓度均指最终配制剂, 即包含与其他结晶活性成分的混合物。

[0113] 胶囊壳重量相对于胶囊总重量的比率为 1-25 重量%, 优选 5-25 重量%, 更优选 5-20 重量%, 最优选 10-20 重量%。

[0114] 胶囊壳重量相对于胶囊总重量的给定比率对应于壁厚且壁厚优选为 $0.07\mu\text{m}$ 至 $0.5\mu\text{m}$, 更优选 $0.1\mu\text{m}$ 至 $0.4\mu\text{m}$, 甚至更优选 $0.13\mu\text{m}$ 至 $0.35\mu\text{m}$ 。

[0115] 胶囊壳基于包含呈聚合形式的多官能异氰酸酯和多胺的聚氨酯。

[0116] 具有包含这些聚氨酯的囊封材料的胶囊已众所周知且可以与现有技术类似的方式制得。其优选通过合适聚合物壁形成材料的界面聚合方法来制备。界面聚合通常为在核材料的水性油包水乳液或悬浮液中进行, 该核材料含有溶于其中的聚合物壁形成材料的至

少一部分。在聚合期间,聚合物自核材料分离至核材料与水之间的边界表面,由此形成微胶囊壁。由此获得微胶囊材料的水性悬浮液。用于制备含有农药化合物的微胶囊的界面聚合方法的合适方法已公开于现有技术中,例如 US3,577,515、US4,280,833、US5,049,182、US5,229,122、US5,310,721、US5,705,174、US5,910,314、W095/13698、W000/10392、W001/68234、W003/099005、EP619,073 或 EP1,109,450,参考全部这些专利。

[0117] 用于本发明聚氨酯胶囊的合适壁形成材料包含呈聚合形式的多官能异氰酸酯(还称为多异氰酸酯)和多胺。

[0118] 还已知异氰酸酯基团可与水反应而形成氨基甲酸基团,其又可消除二氧化碳以最终得到胺基团。

[0119] 因此,在另一实施方案中,可通过使多官能异氰酸酯与水反应来制备 2- 组分体系多官能异氰酸酯 / 多胺。

[0120] 通常,聚氨酯通过下述方式来形成:任选地在多官能酰氯存在下使具有至少两个异氰酸酯基团的多异氰酸酯与具有至少两个伯氨基的多胺反应以形成聚脲壁材料。多异氰酸酯可单独地或以两种或更多种多异氰酸酯的混合物形式使用。适合使用的多异氰酸酯包括二异氰酸酯和三异氰酸酯,其中异氰酸酯基团与脂族或环脂族结构部分(脂族异氰酸酯)或与芳族结构部分(芳族异氰酸酯)连接。

[0121] 合适脂族二异氰酸酯的实例包括四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯以及环脂族异氰酸酯,例如异佛尔酮二异氰酸酯、1,4- 双异氰酸基环己烷和双-(4- 异氰酸基环己基)甲烷。

[0122] 合适的芳族异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯(TDI:2,4- 异构体与 2,6- 异构体的混合物)、二苯基甲烷-4,4'- 二异氰酸酯(MDI)、多亚甲基多苯基异氰酸酯、2,4,4'- 二苯基醚三异氰酸酯、3,3'- 二甲基-4,4'- 二苯基二异氰酸酯、3,3'- 二甲氧基-4,4'- 二苯基二异氰酸酯、1,5- 亚萘基二异氰酸酯和 4,4',4''- 三苯基甲烷三异氰酸酯。还合适的为上述二异氰酸酯的高级低聚物,例如上述二异氰酸酯的异氰脲酸酯和二氨基甲酸酯(biurethe)及其与上述二异氰酸酯的混合物。

[0123] 在另一实施方案中,多异氰酸酯为低聚异氰酸酯。这些低聚异氰酸酯可包括呈低聚形式的上述脂族二异氰酸酯和 / 或芳族异氰酸酯。低聚异氰酸酯的平均官能度为 2.0 至 4.0,优选 2.1 至 3.2,更优选 2.3 至 3.0。通常,这些低聚异氰酸酯的粘度(根据 DIN53018 测定)为 20mPas 至 1000mPas,更优选 80mPas 至 500mPas,尤其是 150mPas 至 320mPas。这些低聚异氰酸酯可(例如)以商品名 **Lupranat®** M10、**Lupranat®** M20、**Lupranat®** M50、**Lupranat®** M70、**Lupranat®** M200、**Lupranat®** MM103 或(脂族异氰酸酯) **Basonat®** A270 或 **Basonat** HI100 由 BASF SE 购得。

[0124] 还合适的为二异氰酸酯与多元醇(例如乙二醇、甘油和三羟甲基丙烷)的加合物,这些加合物通过使每摩尔多元醇与对应于相应醇的羟基数目的摩尔数量的二异氰酸酯和该二异氰酸酯与上述二异氰酸酯的混合物加合来获得。由此,一些二异氰酸酯分子经由氨基甲酸酯基团连接至多元醇以形成高分子量多异氰酸酯。尤其合适的该类产物 **DESMODUR®** L(Bayer 公司,Pittsburgh) 可通过使 3 摩尔甲苯二异氰酸酯与 1 摩尔 2- 乙基甘油(1,1- 双羟甲基丙烷)反应来制备。其他合适的产物通过使六亚甲基二异氰酸

酯或异佛尔酮二异氰酸酯与乙二醇或甘油加合来获得。

[0125] 优选的多异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯。在另一实施方案中,优选的多异氰酸酯为低聚异氰酸酯。

[0126] 在本发明范围内的合适多胺应理解为通常意指分子中含有两个或更多个氨基的那些化合物,氨基可与脂族或芳族结构部分连接。

[0127] 合适脂族多胺的实例为式 $H_2N-(CH_2-CH_2-NH)_n-H$ 的聚乙烯亚胺,其中 n 为 2 至 5 的整数。这些聚乙烯亚胺的代表性实例为二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺和五亚乙基六胺。

[0128] 合适芳族多胺的实例为 1,3,5-三氨基苯、2,4,6-三氨基甲苯、1,3,6-三氨基萘、2,4,4'-三氨基二苯基醚、3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑和 1,4,5,8-四氨基蒽醌。不溶于或不能充分溶于水的那些多胺可以其盐酸盐形式使用。

[0129] 多胺(例如上文所提及的那些)可单独地或以两种或更多种多胺的混合物形式使用。

[0130] 在本发明范围内的合适二胺应理解为通常意指分子中含有两个氨基的那些化合物,氨基可与脂族或芳族结构部分连接。

[0131] 合适脂族二胺的实例为式 $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ 的 α, ω -二胺,其中 n 为 2 至 6 的整数。

[0132] 合适芳族二胺的实例为 1,3-亚苯基二胺、2,4-和 2,6-甲苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,5-二氨基萘。不溶于或不能充分溶于水的那些多胺可以其盐酸盐形式使用。

[0133] 二胺(例如上文所提及的那些)可单独地或以两种或更多种二胺的混合物形式使用。

[0134] 优选二胺为如上文所定义的脂族二胺,其中优选式 $H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ (其中 n 为 2 至 6 的整数)的 α, ω -二胺,更优选乙二胺、亚丙基-1,3-二胺、四亚甲基二胺、五亚甲基二胺和六亚甲基二胺,最优选六亚甲基二胺。

[0135] 优选胺为式 $H_2N-(CH_2-CH_2-NH)_n-H$ (其中 n 为 2 至 5 的整数)的脂族多胺,优选二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺和五亚乙基六胺,其中最优选二亚乙基三胺。

[0136] 每种补充壁形成组分的相对量将随多胺的等效重量而变化。通常,优选约为化学计量的量,而一种组分还可过量使用,尤其为多异氰酸酯过量。壁形成组分的总量约对应于聚合壁形成材料的总量。

[0137] 本发明微胶囊可此外包含表面活性剂,其溶于胶囊核的溶剂中。

[0138] 表面活性剂重量相对于胶囊总重量的比率为 1-60 重量%,优选 1-50 重量%,更优选 15-40 重量%,最优选 25-40 重量%。

[0139] 合适表面活性剂为非离子型表面活性剂。表面活性剂的实例列示于 McCutcheon's, 第 1 卷:Emulsifiers&Detergents, McCutcheon's Directories, Glen Rock, USA, 2008(International Ed. 或 North American Ed.) 中。

[0140] 合适非离子型表面活性剂的实例为烷氧基化物、烷氧基化 N 取代脂肪酸酰胺、氧化胺、酯、糖基表面活性剂、聚合物、嵌段聚合物、硅油及其混合物。烷氧基化物的实例为化合物例如用 1-50 当量烷氧基化的醇、烷基酚、胺、酰胺、芳基酚、脂肪酸或脂肪酸酯。可采用氧化乙烯和 / 或氧化丙烯来进行烷氧基化,优选采用氧化乙烯。N-取代的脂肪酸酰胺的实例还有脂肪酸葡萄糖酰胺或脂肪酸链烷醇酰胺。酯的实例为脂肪酸酯,甘油酯或甘油单酯。

糖基表面活性剂的实例为脱水山梨醇,乙氧基化脱水山梨醇,蔗糖和葡萄糖酯或烷基聚葡萄糖苷。聚合物的实例为乙烯基吡咯烷酮、乙烯基醇或乙烯基乙酸盐均聚物或共聚物。硅油的实例为聚二甲基硅氧烷和烷氧基化聚二甲基硅氧烷衍生物,例如来自 Evonik 的 Breakthru 产品或来自 O-Si Chemical 的 Silwet 产品。嵌段聚合物的实例为 A-B 或 A-B-A 型(包括聚氧化乙烯和聚氧化丙烯的嵌段)或 A-B-C 型(包括链烷醇、聚氧化乙烯和聚氧化丙烯)的嵌段聚合物。

[0141] 优选非离子型表面活性剂为烷氧基化物和嵌段聚合物。

[0142] 本发明微胶囊可进一步转化成农业化学配制剂。

[0143] 以已知方式如上所述借助界面聚合(例如)通过制备有机相和水相来制备微胶囊,其中有机相为合适溶剂中的活性成分以及所需量的异氰酸酯和乳化剂的溶液。在 5℃ 至 30℃,优选 15℃ 至 25℃,最优选 18℃ 至 25℃ 的温度下使用高剪切混合设备(例如胶体磨机)将该溶液乳化成水相。取决于在所选乳化剂和所选速率下的给定方案,胶体磨机的剪切力输入将决定乳液液滴大小,该乳液液滴大小在窄范围内且与在完成胶囊形成方法之后接收的胶囊大小相同。考虑到特定方案,可通过预设胶体磨机的旋转速度(其等效于胶体磨机中的不同剪切力)来将乳液液滴大小分布和由此胶囊大小分布调节于某一范围(其取决于所选方案)内。轻微搅拌所获得乳液,同时缓慢添加称取量的胺或胺溶液。完成添加之后,将混合物加热至 40-80℃ 的温度并保持 2-24 小时,然后完成固化反应。优选温度为 50-70℃,甚至更优选 55-65℃。最优选地,可使用红外光谱确定反应的完成。在 IR 中,2300cm⁻¹ 至 2250cm⁻¹ 之间的强带表明仍存在未反应的异氰酸酯。随着该带完全消失,反应完成且将胶囊悬浮液冷却至 20-30℃。

[0144] 在一个特别优选实施方案中,包含微胶囊的所得组合物包含以重量计,10-500g/l,优选 30-300g/l,更优选 50-250g/l 囊封农药,10g-450g/l,优选 50g-300g/l,更优选 80g-200g/l 有机溶剂,1-200g/l 表面活性剂(非离子型表面活性剂),35-80g/l 多异氰酸酯和 0.5-15g/l 多胺和水(加至 1L)。

[0145] 包封于胶囊中的有机溶剂、所溶解活性成分、可选表面活性剂和胶囊壁聚脲(通过异氰酸酯和胺的反应形成)的重量总和相对于每升的总重量的比率有时称为固体含量。该固体含量的范围可为 10%w/w 至 60%w/w,更优选 15%w/w 至 45%w/w,甚至更优选 20%w/w 至 35%w/w。

[0146] 可通过将合适助剂添加至所制得微胶囊和任选地另一农药(如下所述)中以最终实现所需活性成分负载量来制备农业化学配制剂。最终配制剂含有 2-55%w/w,优选 5-50%w/w,甚至更优选 15-50%w/w 的胶囊。

[0147] 合适助剂的实例为溶剂、液体载体、固体载体或填料、表面活性剂(例如分散剂、乳化剂、润湿剂、增溶剂、渗透增强剂、保护性胶体、粘附剂、辅助剂)、增稠剂、保湿剂、驱虫剂、引诱剂、相容剂、杀菌剂、防冻剂、消泡剂、着色剂、增粘剂、缓冲剂和粘合剂。

[0148] 合适表面活性剂为表面活性化合物(例如阴离子、非离子和两性表面活性剂)、嵌段聚合物、聚电解质及其混合物。合适表面活性剂可用作乳化剂、分散剂、增溶剂、润湿剂、渗透增强剂、保护性胶体或辅助剂。表面活性剂的实例列于 McCutcheon's, 第 1 卷: Emulsifiers & Detergents, McCutcheon's Directories, Glen Rock, USA, 2008 (International Ed. 或 North American Ed.) 中。

[0149] 用于最终胶囊悬浮液中的其他表面活性剂（例如分散剂、乳化剂、润湿剂、增溶剂、渗透增强剂、保护性胶体、粘着剂）的量为 5-25%w/w，优选 5-20%w/w，更优选 7-15%w/w。

[0150] 合适的阴离子表面活性剂为碱金属、碱土金属或铵的磺酸盐、硫酸盐、磷酸盐、羧酸盐及其混合物。磺酸盐的实例为烷基芳基磺酸盐、二苯基磺酸盐、 α -烯烃磺酸盐、木素磺酸盐、脂肪酸和油的磺酸盐、乙氧基化烷基酚的磺酸盐、烷氧基化芳基酚的磺酸盐、缩合萘的磺酸盐、十二烷基苯和十三烷基苯的磺酸盐、萘和烷基萘的磺酸盐、磺基琥珀酸盐或磺基琥珀酰胺酸盐。硫酸盐的实例为脂肪酸和油的硫酸盐、乙氧基化烷基酚的硫酸盐、醇的硫酸盐、乙氧基化醇的硫酸盐或脂肪酸酯的硫酸盐。磷酸盐的实例为磷酸盐酯（phosphate ester）。羧酸盐的实例为烷基羧酸盐和羧酸化醇或烷基酚乙氧基化物。

[0151] 合适的非离子型表面活性剂为烷氧基化物、N-取代的脂肪酸酰胺、氧化胺、酯、糖基表面活性剂、聚合表面活性剂及其混合物。烷氧基化物的实例为化合物例如用 1-50 当量烷氧基化的醇、烷基酚、胺、酰胺、芳基酚、脂肪酸或脂肪酸酯。氧化乙烯和 / 或氧化丙烯和 / 或氧化丁烯，优选氧化乙烯可用于烷氧基化。N-取代的脂肪酸酰胺的实例还有脂肪酸葡萄糖酰胺或脂肪酸链烷醇酰胺。酯的实例为脂肪酸酯，甘油酯或甘油单酯。糖基表面活性剂的实例为脱水山梨醇，乙氧基化脱水山梨醇，蔗糖和葡萄糖酯或烷基聚葡萄糖苷。聚合表面活性剂的实例为乙烯基吡咯烷酮、乙烯基醇或乙烯基乙酸盐均聚物或共聚物。

[0152] 合适的阳离子表面活性剂为季表面活性剂，如具有一个或两个疏水基团的季铵化合物，或长链伯胺的盐。合适的两性表面活性剂为烷基内铵盐和咪唑啉。合适的嵌段聚合物为包含聚氧化乙烯和聚氧化丙烯嵌段的 A-B 或 A-B-A 型嵌段聚合物，或包含链烷醇、聚氧化乙烯和聚氧化丙烯的 A-B-C 型嵌段聚合物。合适的聚电解质为多元酸或多元碱。多元酸的实例为聚丙烯酸的碱金属盐或多元酸梳状聚合物。多元碱的实例为聚乙烯基胺或聚乙烯胺。

[0153] 合适辅助剂为本身具有可忽略杀虫活性或甚至没有杀虫活性且改善农药对目标的生物性能的化合物。实例为表面活性剂、矿物油或植物油及其他助剂。其他实例列于 Knowles, Adjuvants and additives, Agrow Reports DS256, T&F Informa UK, 2006, 第 5 章中。可用作辅助剂的优选表面活性剂为（例如）非离子型表面活性剂，例如烷氧基化物、N 取代脂肪酸酰胺、酯、糖基表面活性剂、聚合表面活性剂及其混合物，烷氧基化物的实例为化合物例如用 1-50 当量烷氧基化的醇、烷基酚、胺、酰胺、芳基酚、脂肪酸或脂肪酸酯。可采用氧化乙烯和 / 或氧化丙烯和 / 或氧化丁烯来进行烷氧基化，优选采用氧化乙烯和 / 或氧化丙烯。N-取代脂肪酸酰胺的实例为脂肪酸葡萄糖酰胺或脂肪酸链烷醇酰胺。酯的实例为脂肪酸酯、甘油酯或甘油单酯。糖基表面活性剂的实例为脱水山梨醇，乙氧基化脱水山梨醇，蔗糖和葡萄糖酯或烷基聚葡萄糖苷。聚合表面活性剂的实例为乙烯基吡咯烷酮、乙烯基醇或乙烯基乙酸盐均聚物或共聚物。若配制剂中存在辅助剂，则配制剂中的辅助剂量为 3-40%w/w，优选 5-20%w/w，甚至更优选 8-15%w/w。

[0154] 合适杀菌剂为拌棉醇（bronopol）和异噻唑啉酮衍生物（例如烷基异噻唑啉酮和苯并异噻唑啉酮）。

[0155] 若配制剂中存在杀菌剂，则最终配制剂中的生物杀伤剂的量的范围为 0.1-1%w/w，优选 0.1-0.5%w/w，甚至更优选 0.1-0.3%w/w。

[0156] 合适增稠剂为多糖（例如黄原胶、羧甲基纤维素）、无机粘土（经有机改善或未经

改善)、聚羧酸盐和硅酸盐。

[0157] 若配制剂中存在增稠剂,则最终配制剂中的增稠剂的量的范围为 0.1-1.5%w/w,优选 0.1-1.0%w/w,甚至更优选 0.2-0.5%。

[0158] 合适防冻剂的为乙二醇、丙二醇、尿素和甘油。在优选实施方案中,配制剂包含防冻剂。最终配制剂中的防冻剂的量的范围为 2-15%w/w,优选 4-10%w/w,甚至更优选 5-10%。

[0159] 合适消泡剂为聚硅氧烷、长链醇和脂肪酸盐。

[0160] 若配制剂中存在消泡剂,则最终配制剂中的消泡剂的量的范围为 0-5%w/w,优选 0.1-1%w/w,甚至更优选 0.1-0.5%w/w。

[0161] 合适缓冲剂为磷酸盐缓冲剂、柠檬酸基缓冲剂、乙酸基缓冲剂和本领域熟练技术人员已知的基于弱有机或无机酸的其他缓冲剂体系。请阐述要用于 CS “配制剂”中的中和剂缓冲剂的重量比率。

[0162] 若配制剂中存在缓冲剂,则最终配制剂中的缓冲剂的量的范围为 0.1-10%w/w,优选 0.1-3%w/w,甚至更优选 0.1-2%。

[0163] 若最终配制剂中存在其他助剂(例如保湿剂、驱虫剂、引诱剂、相容剂、着色剂、增粘剂和粘合剂),则这些助剂的量为 0.1%w/w 至 20%w/w。

[0164] 如上文所定义的配制剂可任选地还进一步包含其他非囊封农药。

[0165] 该其他农药可选自上述农药。该非囊封封的其他农药可以溶解、悬浮和/或乳化形式存在。优选地,非囊封封的其他农药为以分散形式,优选以悬浮于固体中的形式存在。实际上,该农药可在后处理期间以研磨固体颗粒形式与合适表面活性剂一起添加或以合适配制剂形式(例如以常规悬浮液浓缩物、可乳化有机溶液或溶解形式)添加。非囊封封的其他农药可包括杀真菌剂或杀虫剂。

[0166] 优选非囊封杀真菌剂为唑类杀真菌剂,其中优选戊环唑、双苯三唑醇、糠菌唑、环唑醇、噁唑唑、烯唑醇、精烯唑醇、氧唑菌、腈苯唑、啉唑菌酮、氟硅唑、粉唑醇、己唑醇、酰胺唑、环戊唑醇、环戊唑菌、腈菌唑、oxpoconazole、多效唑、戊菌唑、丙环唑、丙硫菌唑、硅氟唑、戊唑醇、氟醚唑、三唑酮、唑菌醇、戊叉唑菌、烯效唑,更优选氧唑菌、丙硫菌唑、噁唑唑和丙环唑,最优选氧唑菌、丙硫菌唑、噁唑唑、丙环唑,极其优选氧唑菌。

[0167] 在另一更优选实施方案中,非囊封农药包含羧酰胺杀真菌剂,其中优选 bixafen、氟唑菌酰胺、isopyrazam、penflufen、吡噻菌胺、sedaxane、N-(4'-三氟甲硫基联苯-2-基)-3-二氟甲基-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺、N-(2-(1,3,3-三甲基丁基)苯基)-1,3-二甲基-5-氟-1H-吡唑-4-甲酰胺和 N-[9-(二氯亚甲基)-1,2,3,4-四氢-1,4-甲撑萘-5-基]-3-(二氟甲基)-1-甲基-1H-吡唑-4-甲酰胺,更优选 bixafen、氟唑菌酰胺、isopyrazam、penflufen、吡噻菌胺和 sedaxane,最优选氟唑菌酰胺。

[0168] 在另一更优选实施方案中,非囊封农药包含三环唑、稻瘟灵、thiadinil、isothianil 或氯环丙酰胺,更优选地为三环唑。

[0169] 在另一更优选实施方案中,非囊封农药包含春雷素、噁菌灵或双氯氰菌胺。合适组合的实例阐述于表 2 中,其中组合 R-1 至 R-:

[0170] 表 2

[0171]

编号	囊封农药	非囊封农药
R-1.	唑菌胺酯	氟唑菌酰胺
R-2.	唑菌胺酯	三环唑
R-3.	唑菌胺酯	稻瘟灵
R-4.	唑菌胺酯	氟环丙酰胺
R-5.	唑菌胺酯	氧唑菌
R-6.	唑菌胺酯	氟菌胺
R-7.	唑菌胺酯	丙环唑
R-8.	唑菌胺酯	噁醚唑
R-9.	唑菌胺酯	isothianil
R-10.	唑菌胺酯	春雷素
R-11.	唑菌胺酯	氟环丙酰胺
R-12.	唑菌胺酯	噻菌灵
R-13.	唑菌胺酯	双氟氟菌胺
R-14.	唑菌胺酯	thiadinil
R-15.	唑菌胺酯和氟唑菌酰胺	三环唑
R-16.	唑菌胺酯和氟唑菌酰胺	稻瘟灵
R-17.	唑菌胺酯和氟唑菌酰胺	氟环丙酰胺
R-18.	唑菌胺酯和氟唑菌酰胺	氧唑菌
R-19.	唑菌胺酯和氟唑菌酰胺	氟菌胺
R-20.	唑菌胺酯和氟唑菌酰胺	丙环唑
R-21.	唑菌胺酯和氟唑菌酰胺	噁醚唑
R-22.	唑菌胺酯和氟唑菌酰胺	isothianil
R-23.	唑菌胺酯和氟唑菌酰胺	春雷素
R-24.	唑菌胺酯和氟唑菌酰胺	氟环丙酰胺
R-25.	唑菌胺酯和氟唑菌酰胺	噻菌灵
R-26.	唑菌胺酯和氟唑菌酰胺	thiadinil
R-27.	唑菌胺酯和氟唑菌酰胺	双氟氟菌胺
R-28.	氟唑菌酰胺	三环唑
R-29.	氟唑菌酰胺	稻瘟灵
R-30.	氟唑菌酰胺	氟环丙酰胺
R-31.	氟唑菌酰胺	氧唑菌

[0172]

R-32.	氟唑菌酰胺	氟菌胺
R-33.	氟唑菌酰胺	丙环唑
R-34.	氟唑菌酰胺	噁醚唑
R-35.	氟唑菌酰胺	isothianil
R-36.	氟唑菌酰胺	春雷素
R-37.	氟唑菌酰胺	氟环丙酰胺
R-38.	氟唑菌酰胺	噻菌灵
R-39.	氟唑菌酰胺	双氟氟菌胺
R-40.	氟唑菌酰胺	thiadinil

[0173] CS 配制剂通常包含 20g-400g/l, 优选 30g-250g/l, 更优选 40g-200g/l, 最优选 50g-150g/l 的另一非囊封农药。

[0174] 本发明还涉及增加植物, 尤其是稻田中的稻植物的健康的方法, 其包括使用如上文所定义的配制剂进行处理。

[0175] 本发明进一步涉及防治稻田中的植物病原性有害物的方法, 其包括使用如上文所定义的配制剂进行处理。

[0176] 取决于胶囊核中存在的活性物质或非囊封农药的存在, 术语“有害物”是指植物病原性真菌或植物病原性昆虫。

[0177] 稻中的植物病原性真菌的实例为:

[0178] 稻上的链格孢属 (*Alternaria* spp.)、平脐蠕孢属 (*Bipolaris*) (例如稻平脐蠕孢 (*Bipolaris oryzae*)) 和稻上的内脐蠕孢属 (*Drechslera* species)、水稻尾孢霉 (*Cercospora oryzae*)、旋孢腔菌 (*Cochliobolus miyabeanus*)、新月弯孢菌 (*Curvularia lunata*)、稻帚枝霉 (*Sarocladium oryzae*)、*S. attenuatum*、稻叶黑粉菌 (*Entyloma oryzae*)、镰刀霉属 (*Fusarium* spp) (例如 *Fusarium semitectum*) 和 / 或 *moniliforme* *Gibberella fujikuroi* (徒长病 (*bakanae*))、谷粒染色复合体 (各种病原体) 和 / 或腐霉属 (*Pythium* spp.)、长蠕孢属 (*Helminthosporium* spp) (例如稻长蠕孢 (*Helminthosporium oryzae*))、*Microdochium oryzae*、稻梨孢菌 (*Pyricularia grisea*) (同义词: 稻瘟病菌 (*Pyricularia oryzae*))、丝核菌属 (*Rhizoctonia* species) (例如立枯丝核菌 (*Rhizoctonia solani*) (同义词: 稻中的稻纹枯病菌 (*Pellicularia sasakii*)))、笄木伏革菌 (*Corticium sasakii*) 和稻曲病菌 (*Ustilaginoidea virens*)。

[0179] 稻中的植物病原性昆虫的实例为稻水象鼻虫 (稻水象甲 (*Lissorhoptrus oryzaphilus*))、稻螟虫 (二化螟虫 (*Chilo suppressalis*))、稻卷叶虫、稻叶泥虫、稻潜叶虫 (日本稻潜蝇 (*Agromyca oryzae*))、叶蝉 (由黑尾叶蝉 (*Nephotettix* spp.); 尤其为较小褐色叶蝉、绿色稻叶蝉)、飞虱 (飞虱科 (*Delphacidae*); 尤其为白背飞虱、褐色稻飞虱)、臭虫。

[0180] 在一个优选实施方案中, 防治稻田中的植物病原性有害物的方法包括使用如上文所定义的 CS 配制剂进行处理, 其中囊封农药为唑菌胺酯且植物病原性有害物为稻梨孢菌 (同义词: 稻瘟病菌) 和 / 或丝核菌属 (尤其是立枯丝核菌 (同义词: 稻中的稻纹枯病菌))。

[0181] 在另一优选实施方案中, 防治稻田中的植物病原性有害物的方法包括使用如上文

所定义的 CS 配制剂进行处理,其中囊封农药为唑菌胺酯和氟唑菌酰胺且植物病原性有害物为稻梨孢菌(同义词:稻瘟病菌)和/或丝核菌属(尤其是立枯丝核菌(同义词:稻中的稻纹枯病菌))。

[0182] 在另一优选实施方案中,防治稻田中的植物病原性有害物的方法包括使用如上文所定义的 CS 配制剂进行处理,其中囊封农药为唑菌胺酯,且另一非囊封农药为氟唑菌酰胺,且植物病原性有害物为稻梨孢菌(同义词:稻瘟病菌)和/或丝核菌属(尤其是立枯丝核菌(同义词:稻中的稻纹枯病菌))。

[0183] 在另一优选实施方案中,防治稻田中的植物病原性有害物的方法包括使用如上文所定义的 CS 配制剂进行处理,其中囊封农药为唑菌胺酯,且另一非囊封农药为三环唑,且植物病原性有害物为稻梨孢菌(同义词:稻瘟病菌)和/或丝核菌属(尤其是立枯丝核菌(同义词:稻中的稻纹枯病菌))。

[0184] 在上文提及的方法中,农药的量通常为 10-500g/ha。

[0185] 例如,对于唑菌胺酯而言,优选比率为 10-150g/ha。

[0186] 例如,对于氟唑菌酰胺而言,优选比率为 10-120g/ha

[0187] 通过下列实施例进一步阐释本发明,但并不加以限制。

实施例

[0188] 实施例 1- 微胶囊的制备

[0189] **Solvesso®** 200 :芳族烃溶剂,馏程为 238-278°C (可购自 Exxon)

[0190] **Puccini®** P29 :高度精制的矿物油(可购自 Q8)

[0191] **Plurafac®** LF1300 :烷氧基化硬脂醇(可购自 BASF SE)

[0192] **Emulsogen®** 3510 :丁二醇、聚氧乙烯、聚氧丙烯嵌段共聚物(可购自 Clariant)

[0193] **Tersperse®** 2500 :33 重量% 甲基丙烯酸甲酯接枝聚合物(甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸和甲氧基 PEG 甲基丙烯酸酯的反应产物)、丙二醇和水(可购自 Huntsman)

[0194] **Mowiol®** 18-88 :来自部分水解的聚乙酸乙烯基酯的聚乙烯醇(可购自 Kuraray)

[0195] **Borresperse®** Na :木素磺酸钠(可购自 Borregaard Lignotech)

[0196] **Lupranat®** M20S :基于 4,4'-二苯基甲烷二氰酸酯(MDI)且平均官能度为 2.7 的无溶剂多异氰酸酯;NCO 含量约为 32g/100g(可购自 BASF Elastogran)

[0197] **Basonat®** HI100 :六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(可购自 BASF SE)

[0198] DETA :二亚乙基二胺(可购自 BASF SE)

[0199] HMDA :六亚甲基-1,6-二胺(可购自 BASF SE),10% 水溶液

[0200] **Atlox®** 4912 :使用聚乙二醇酯化的多羟基酸(可购自 Croda)

[0201] **Acticide®** MBS :用作生物杀伤剂的甲基异噻唑啉酮(MIT)和苯并异噻唑啉酮(BIT)的水溶液(可购自 Thor)

- [0202] Silicon SRE-PFL :用作消泡剂的存于二氧化硅颗粒上的聚二甲基硅氧烷的乳液 (可购自 Wacker)
- [0203] Plurafac LF711 :醇烷氧基化物 (可购自 BASF SE)
- [0204] Plurafac LF801 :C8-C10 醇烷氧基化物 (可购自 BASF SE)
- [0205] **Lutensol®** ON60 :醇乙氧基化物 (6EO) (可购自 BASF SE)
- [0206] **Genapol®** C100 :椰油乙氧基化物 (10EO) (可购自 Clariant)
- [0207] **Lutensit®** A-B0 :二辛基磺基琥珀酸钠在水 / 丙二醇中的溶液 (可购自 BASF SE)
- [0208] **Tween®** 20 :脱水山梨糖醇单油酸酯乙氧基化物 (可购自 Croda)
- [0209] **Empilan®** KR6 :C9/11 醇乙氧基化物 (6EO) (可购自 Huntsman)
- [0210] **Synergen®** GL5 :使用邻苯二甲酸和椰油脂肪酸酯化的聚甘油酯 (可购自 Clariant)
- [0211] Plurafac LF900 :醇烷氧基化物 (可购自 BASF SE)
- [0212] Sipernat22 :非晶态沉淀二氧化硅 (可购自 Evonik Industries)
- [0213] 表 I
- [0214] A :试样 1.5
- [0215]

	试样编号	1				
	Cavitron 设定%	100				
	D50 [μm]	2				
胶囊核	唑菌胺酯, 工业级	250 g				
	Solvesso 200 ND	250 g				
	Emulsogen 3510	15 g				
	Borresperse Na	13 g				
胶囊壁	Lupranat M 20 S	95 g				
	HMDA	37.50 g				
水相	黄原胶	1 g				
	Acticide MBS	2 g				
	Silicon SRE	2 g				
	1,2-丙二醇	30 g				
	蒸馏水(Wasser dest.)	加至 1 L				

B: 试样 6-10

	试样编号				2	
	Cavitron 设定				35	
	D50 [μm]				9	
胶囊核	唑菌胺酯, 工业级				200 g	
	Solvesso 200 ND				200 g	
	Plurafac LF 1300					
	Emulsogen 3510				12 g	
	Borresperse Na				10.40 g	
胶囊壁	Lupranat M 20 S				76 g	
	HMDA				30 g	
分散辅助体系	Plurafac LF 1300					
	Q 8 Puccini P 29					
	Atlox 4912					
	Emulsogen 3510					
水相	黄原胶				0.80 g	
	Acticide MBS				1.60 g	
	Silicon SRE				1.60 g	
	甘油					

[0216]

	试样编号				2	
	1,2-丙二醇				24 g	
	Plurafac LF 711				100 g	
	Lutensol ON 60					
	蒸馏水				加至 1 L	

[0217] C:试样 11-15

[0218]

	试样编号					
	Cavitron 设定[%]					
	D50 [μm]					
胶囊核	唑菌胺酯, 工业级					
	Solvesso 200 ND					
	乙酸异冰片基酯					
	Emulsogen 3510					
	Borresperse Na					
胶囊壁	Lupranat M 20 S					
	HMDA					
水相	黄原胶					
	Acticide MBS					
	Silicon SRE					
	甘油					
	1,2-丙二醇					
	Genapol C-100					
	Lutensit A-BO					
	Tween 20					
	Empilan KR 6					
	蒸馏水					

[0219] D:试样 16-21

[0220]

	试样编号	3				
	100	35				
	3	9				
胶囊核	唑菌胺酯, 工业级	100 g				
	Solvesso 200 ND					
	乙酸异冰片基酯	233.30 g				
	Q 8 Puccini P 29					
	Plurafac LF 1300					
	Emulsogen 3510	10 g				
	Tersperse 2500					

[0221]

	试样编号	3				
	Mowiol 18-88					
	Borresperse Na	8.70 g				
胶囊壁	Lupranat M 20 S	6.70 g				
	Basonat HI 100					
	DETA, 100%					
	HMDA, 10%水溶液	8.30 g				
分散辅助体系	Plurafac LF 1300					
	Q 8 Puccini P 29					
	Atlox 4912					
	Emulsogen 3510					
水相	黄原胶	1 g				
	Acticide MBS	2 g				
	Silicon SRE	2 g				
	甘油	50 g				
	1,2-丙二醇					
	Synergen gL 5	200 g				
	Plurafac LF 900					
	蒸馏水					

[0222] 使用如表 I 中所汇总的浓度 [g/l ;是指整个悬浮液的浓度] 制备表 1A-D) 和表 2) 中 PU 胶囊的悬浮液。

[0223] 对比实施例 [表 2, 1 号] 的组合为 W010/105971 的组合物。

[0224] 通过在环境温度下将 Borresperse Na 溶于水中来制备水相。在单独容器中, 制备位于溶剂中的唑菌胺酯溶液, 如果需要, 则轻微加热至 60°C。在溶液变澄清之后, 将其冷却至 20°C, 且若胶囊核含有其他表面活性剂, 则添加该其他表面活性剂且随后溶解并最终添加一定量的异氰酸酯 (如由配方所给出)。

[0225] 然后通过将有机溶液倾入水溶液中在适当大容器中使用简单叶片式搅拌器来预

乳化该溶液。在搅拌 5-15 秒之后,使整个内容物通过转子-定子磨机在预设能量输入水平(以 % 表示)为 100% 下(Cavitron CD1000)通至反应容器中,该反应容器安装有缓慢搅动搅拌器、滴液漏斗和热交换夹套。转移完成后,以 200rpm 启动搅拌器且经 15 分钟添加经稀释胺溶液(通常为 10%w/w)。

[0226] 在完成胺添加后,开启加热且将囊封容器内部的温度增加至 60℃ 并保持 4 小时(取决于方案及其中所使用异氰酸酯的量和类型)。最后,若在固化反应期间发生起泡,则添加一部分消泡剂。

[0227] 反应(其可通过根据 IR 光谱中的异氰酸酯带消失来监测)完成之后,冷却混合物且通过添加防冻剂、生物杀伤剂、残余量消泡剂、增粘剂、其他可选辅助剂和水以调节目标活性成分负载量来进行后处理。

[0228] 可将唑菌胺酯的该最终胶囊悬浮液进一步与其他活性成分(例如氧唑菌)的悬浮液浓缩物混合,或可将表面活性剂/油混合物乳化成胶囊悬浮液或可掺入其他表面活性剂。

[0229] 如下所述来测定非囊封唑菌胺酯(“游离唑菌胺酯”)的量:

[0230] 在两个步骤中稀释配制剂的较小试样。首先,进行 1:100 稀释且将试样在 22℃ 下静置 2 小时。接下来,以 1:5000 稀释该试样的等分试样并在 22℃ 下再静置 2 小时。

[0231] 在第二次静置时间之后,以 4000rpm 将试样离心 15 分钟且使澄清上清液的探针经受 HPLC 以分析游离唑菌胺酯含量。

[0232] 表 2

	实施例	1[对比实施例]
	Cavitron 设定[%]	100
	所测量的游离 F500 [ppb]	11
	D50 [μm]	2
胶囊核	唑菌胺酯, 工业级	250.00 g
	Solvesso 200 ND	250.00 g
	Emulsogen 3510	15.00 g
胶囊壁	Borresperse Na	13.00 g
	Lupranat M 20 S	95.00 g
	HMDA 10%水溶液	37.50 g
	黄原胶	1.00 g
	Acticide MBS	2.00 g
	Silicon SRE-PFL	2.00 g
	1,2-丙二醇	30.00 g
	蒸馏水	加至 1 L

[0233]

	实施例	2
	Cavitron 设定[%]	35
	D50 [μm]	9

[0234]

[0235]

	实施例	2
胶囊核	唑菌胺酯, 工业级	200.00 g
	Solvesso 200 ND	200.00 g
	乙酸异冰片基酯	
	Emulsogen 3510	12.00 g
胶囊壁	Borresperse Na	10.40 g
	Lupranat M 20 S	76.00 g
	HMDA 10%水溶液	30.00 g
	黄原胶	0.80 g
	Acticide MBS	1.60 g
	Silicon SRE-PFL	1.60 g
	甘油	
	1,2-丙二醇	24.00 g
	Plurafac LF 711	100.00 g
	Lutensol ON 60	
	Genapol C-100	
	Lutensit A-BO	
	蒸馏水	加至 1 L

[0236]

	实施例	3	4	5
	Cavitron 设定[%]	60	35	65
	所测量的游离 F500 [ppb]	10		9
	D50 [μm]	8	9	7
胶囊核	唑菌胺酯, 工业级	100.00 g	100.00 g	100.00 g
	氟唑菌酰胺, 工业级			
	Solvesso 200 ND	100	100	100
	乙酸异冰片基酯			
	Plurafac LF 1312	37.5	37.5	37.5
	Plurafac LF 1300			
	Emulsogen 3510	11.30 g	11.30 g	11.30 g
	Borresperse Na	9.80 g	9.80 g	9.80 g
胶囊壁	Lupranat M 20 S			
	Basonat HI 100	39.9	39.9	39.9
	DETA, 100%	10.9	10.9	10.9
	HMDA 10%水溶液			
	黄原胶	1.50 g	1.50 g	1.50 g
	Acticide MBS	2.00 g	2.00 g	2.00 g
	Silicon SRE-PFL	2.00 g	2.00 g	2.00 g
	甘油	50.00 g	50.00 g	50.00 g

[0237]

实施例	3	4	5
柠檬酸	1.00 g	1.00 g	1.00 g
Plurafac LF 711		100	50
Plurafac LF 900	100		
蒸馏水	加至 1 L	加至 1 L	加至 1 L

[0238]

实施例	6	7	8	9
Cavitron 设定[%]	65	65	100	60
所测量的游离 F500 [ppb]				18
D50 [μm]	7	7	2	7
胶囊核				
唑菌胺酯, 工业级	100.00 g	100.00 g		100.00 g
氟唑菌酰胺, 工业级			67.00 g	
Solvesso 200 ND	100			100.00 g
乙酸异冰片基酯		205		
Genagen 4296			300.00 g	
Q 8 Puccini P 29				
Plurafac LF 1312	37.5	37.5		37.50 g
Plurafac LF 1300			50.00 g	
Emulsogen 3510	11.30 g	11.30 g	15.00 g	11.30 g
Tersperse 2500			30.00 g	
Mowiol 18-88			8.00 g	
胶囊壁				
Borresperse Na	9.80 g	9.80 g		
Lupranat M 20 S				
Basonat HI 100	39.9	39.9	25.00 g	39.9
DETA. 100%	7.5	7.5	13.00 g	10.9
黄原胶	1.50 g	1.50 g	1.00 g	2.50 g
Sipernat 22				5.00 g
Acticide MBS	2.00 g	2.00 g	2.00 g	2.00 g
Silicon SRE-PFL	2.00 g	2.00 g	2.00 g	2.00 g
甘油	50.00 g	50.00 g		50.00 g
1,2-丙二醇			70.00 g	
柠檬酸	1.00 g	1.00 g		1.00 g
Plurafac LF 300				
Plurafac LF 711		100.00 g		
Plurafac LF 801				100.00 g
Plurafac LF 900	100			
蒸馏水	加至 1 L	加至 1 L	加至 1 L	加至 1 L
实施例	10	11	12	13

[0239]

[0240]

	实施例	10	11	12	13
	Cavitron 设定[%]	30	35	35	60
	所测量的游离 F500 [ppb]	4	8	11	10
	D50 [μm]	10	9	9	8
胶囊核	唑菌胺酯, 工业级	100.00 g	100.00 g	100.00 g	100.00 g
	Solvesso 200 ND	100.00 g	100.00 g	100.00 g	
	乙酸异冰片基酯				206.80 g
	Plurafac LF 1312	37.50 g	37.50 g	37.50 g	
	Plurafac LF 1300				37.60 g
	Emulsogen 3510	11.30 g	11.30 g	11.30 g	11.30 g
	Tersperse 2500				
	Mowiol 18-88				
胶囊壁	Borresperse Na	9.80 g	9.80 g	9.80 g	9.80 g
	Lupranat M 20 S				71.40 g
	Basonat HI 100	39.90 g	39.90 g	39.90 g	
	DETA, 100%	10.90 g	10.90 g	10.90 g	
	HMDA 10%水溶液				28.00 g
	黄原胶	2.00 g	2.00 g	2.00 g	2.00 g
	Acticide MBS	2.00 g	2.00 g	2.00 g	2.00 g
	Silicon SRE-PFL	2.00 g	2.00 g	2.00 g	2.00 g
	甘油	50.00 g	50.00 g	50.00 g	50.00 g
	1,2-丙二醇				
	柠檬酸	1.00 g	1.00 g	1.00 g	1.00 g
	Plurafac LF 300			50.00 g	
	Plurafac LF 801		50.00 g		
	Plurafac LF 900	50.00 g			50.00 g
	蒸馏水	加至 1 L	加至 1 L	加至 1 L	加至 1 L

[0241]

实施例	14	15	16
Cavitron 设定[%]	30	30	35
所测量的游离 F500 [ppb]	10	14	19
D50 [μm]	9	9	6
胶囊核	唑菌胺酯, 工业级	100	100
	Solvesso 200 ND		100
	乙酸异冰片基酯	154.1	154.1
	Plurafac LF 1312	37.50 g	37.50
	Emulsogen 3510	11.30 g	11.3
胶囊壁	Borresperse Na	9.80 g	9.80
	Lupranat M 20 S		71.4
	Basonat HI 100	39.90 g	39.90

[0242]

实施例	14	15	16
DETA, 100%	10.90 g	10.90	
HMDA, 100%			2.8
黄原胶	2.00 g	2.00	2.0
Acticide MBS	2.00 g	2.00	2.0
Silicon SRE-PFL	2.00 g	2.00	2.0
甘油	50.00 g	50.00	50.00
柠檬酸	1.00 g	1.00	1.0
Plurafac LF 900	50.00 g	75.0	
蒸馏水	加至 1 L	加至 1 L	加至 1 L

[0243] 实施例 2

[0244] 将稻以小地块播种于田地中,每一地块约 1sqm 并重复 4 次。当出现首次自然感染的迹象时,使用如表 1/2 中所指定的给定比率的配制剂以约 500l 水 /ha 对其进行处理。

[0245] 此外,使用稻瘟病菌孢子的接种物悬浮液对植物实施接种,这些接种物悬浮液为通过在首次施加之后洗涤来自年久植物的感染叶材料产生。以 7 天的间隔施加 3 次。从首次相当应用之后第 21 天至最后一次施加之后第 8 天,以损害叶面积百分比的形式肉眼评价感染率且基于其来计算 Abbott 效能。

[0246] 使用 Abbot 公式的效能 (E) 计算如下:

[0247] $E = (1 - \alpha / \beta) \cdot 100$

[0248] α 对应于经处理植物的真菌感染 (以 % 表示),和

[0249] β 对应于未处理 (对照) 植物的真菌感染 (以 % 表示)

[0250] 效能 0 意指经处理植物的感染程度对应于未处理对照植物的感染程度;效能 100 意指经处理植物未经感染。

[0251] 显示尽管在稻田条件下在水中的释放速率非常相似,但本发明配制剂所显示的活性比来自对比实施例的现有技术配制剂 (表 2,1 号) 好的多。

[0252] 表 3

[0253]

编号	试样编号	速率 (l/ha)	g ai/ha	效能 (Abbott)	游离唑菌胺酯的量
1	1 号, 对比实施例	0.40	100	37.6	11
2	表 2, 10 号	1.00	100	75.5	3.4
3	表 2, 15 号	1.00	100	76.4	14

[0254]

4	表 2, 3 号	1.00	100	79.7	10
5	表 2, 5 号	1.00	100	73.6	9
6	表 2, 11 号	1.00	100	86.7	8
7	表 2, 12 号	1.00	100	66.6	11
8	表 2, 9 号	1.00	100	91.4	18
9	表 2, 13 号	1.00	100	83.9	10
10	表 2, 16 号	1.00	100	70.1	19
11	表 2, 14 号	1.00	100	78.5	9